АДЕМИЯ НАУК СССР

СТИТУТ НАУЧНОЙ ИНФОРМАЦИИ

ЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ

ХИМИЯ

РЕФЕРАТЫ

10216—13409

*

№ 4 1958

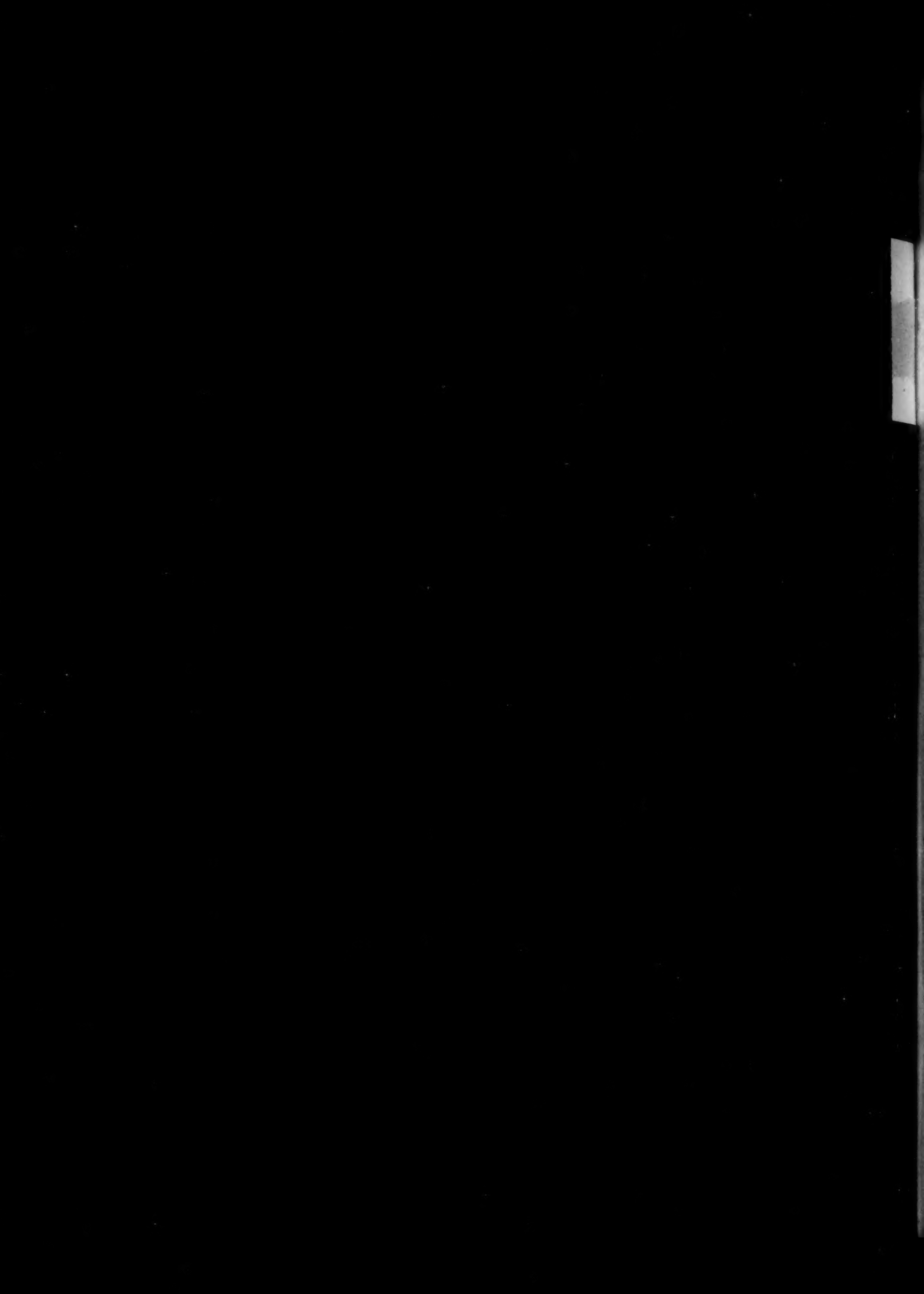
ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ ХИМИЯ

СОДЕРЖАНИЕ

Адрес редакции: Москва, Д-219, Балтийский поселок, д. 42-В

2-я ТИПОГРАФИЯ
Издательства Академии Наук СССР
Москва, Шубинский пер., д. 10



РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ
ХИМИЯ

Рефераты 10216—13409 № 4 25 февраля 1958 г.

I

Рефераты 10216—11159

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

МЕТОДОЛОГИЯ. ИСТОРИЯ. НАУЧНЫЕ УЧРЕЖДЕНИЯ И КОНФЕРЕНЦИИ. ПРЕПОДАВАНИЕ. ВОПРОСЫ БИБЛИОГРАФИИ И НАУЧНОЙ ДОКУМЕНТАЦИИ

Редактор *Д. И. Тумаркин*

10216. **К сорокалетию советской химической промышленности.** Бибишев В. П., Хим. наука и пром-сть, 1957, 2, № 5, 570—579

10217. **Химическая наука в Азербайджане.** Нагиев М. Ф., АзәрбССР Элмләр Акад. хәбәрләри, Изв. АН АзербССР, 1957, № 10, 39—48
К 40-летию Великой Октябрьской социалистической революции. Д. Т.

10218. **Труды советских ученых в области силикатов.** Будников П., Строит. материалы, 1957, № 10, 13—17
К 40-летию Великой Октябрьской социалистической революции. Д. Т.

10219. **Цементная промышленность к 40-й годовщине Великого Октября.** Белов Г. Г., Цемент, 1957, № 11, 13—19

10220. **40 лет советской нефтеперерабатывающей промышленности.** Рыбак Б. М., Химия и технол. топлива и масел, 1957, № 11, 5—13

10221. **Развитие научно-исследовательских работ в нефтеперерабатывающей промышленности за 40 лет Советской власти.** Благовидов И. Ф., Проскурякова Л. Б., Химия и технол. топлива и масел, 1957, № 11, 13—19

10222. **Грозненская нефтеперерабатывающая промышленность.** Дорогочинский А. З., Химия и технол. топлива и масел, 1957, № 11, 20—22
К 40-летию Великой Октябрьской социалистической революции. Д. Т.

10223. **Советская винодельческая промышленность за сорок лет.**— Виноделие и виноградарство, 1957, № 7, 3—7

10224. **40 лет хлебопекарной промышленности СССР.**— Хлебопек. и кондитерск. пром-сть, 1957, № 10, 1—4

10225. **Воспоминания об отдельных этапах развития хлебопечения в СССР.** Сарычев Б. Г., Хлебопек. и кондитерск. пром-сть, 1957, № 10, 34—36

10226. **Хлебопекарная промышленность Киева в канун 40-й годовщины Великого Октября.** Высоцкий Г. П., Хлебопек. и кондитерск. пром-сть, 1957, № 10, 11—13

10227. **Ленинградское хлебопечение за 40 лет.** Смирнов Н. А., Хлебопек. и кондитерск. пром-сть, 1957, № 10, 5—9

10228. **Новороссийский элеватор к 40-летию Великого Октября.** Гудименко Г., Мукомол.-элеват. пром-сть, 1957, № 10, 4—5

10229. **Успехи консервной промышленности за 40 лет.** Мойжес М. А., Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1957, № 10, 3—9

10230. **Развитие производства пищевых концентратов в Советском Союзе.** Вольпер И. Н., Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1957, № 10, 45—47
Исторический очерк (с середины XVIII в. до нашего времени). Библ. 11 назв. Д. Т.

10231. **Консервная и овощесушильная промышленность Белоруссии на подъеме.** Петрик К. Г., Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1957, № 10, 32—36
К 40-летию Великой Октябрьской социалистической революции. Д. Т.

10232. **Завод имени Ворошилова — старейшее пищевое предприятие Украины.** Подкопаев А. Н., Могилевский И. Ш., Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1957, № 10, 39—41
Очерк развития завода (Одесса). Д. Т.

10233. **Научные работы по физике и химии каучука и резины за 40 лет.** Кузьминский А. С., Каучук и резина, 1957, № 10, 32—44
Библ. 44 назв. Д. Т.

10234. **Развитие промышленности синтетического каучука, шинной и резиновой промышленности за 40 лет.** Маркович Г. А., Каучук и резина, 1957, № 10, 4—13

10235. **Развитие шинной промышленности СССР за 40 лет.** Евстратов В. Ф., Бебрис К. Д., Бидерман В. Л., Буйко Г. Н., Деснадлей Л. В., Жеребцов А. Н., Яшунская Ф. И., Каучук и резина, 1957, № 10, 13—26
Библ. 25 назв. Д. Т.

10236. **К 25-летию Ярославского ордена Ленина шинного завода.** Лисогурский И. З., Каучук и резина, 1957, № 10, 44—48

10237. **Бумажная промышленность СССР за 40 лет.** Участкина З. В., Бум. пром-сть, 1957, № 11, 10—15

10238. **Краткий очерк жизни и деятельности академика Г. С. Ландсберга.** Мандельштам С. Л., Успехи физ. наук, 1957, 63, № 2, 289—299
См. также РЖХим, 1957, 43601. Д. Т.

10239. **Памяти Г. С. Ландсберга. Тамм И. Е.,** Успехи физ. наук, 1957, 63, № 2, 287—288

10240. **Иван Николаевич Назаров.**— Хим. наука и пром-сть, 1957, 2, № 4, после стр. 492
Некролог. См. также РЖХим, 1958, 9. Д. Т.

10241. **Иван Николаевич Назаров (Некролог).**— Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 10, 1149—1150

10242 К. **Новые элементы в периодической системе Д. И. Менделеева. Гольданский В. И.** Перев. с русск. (Elemente noi în sistemul periodic al lui D. I. Mendeleev. Goldanski V. I. Trad. din-limba rusă. Bucuresti, Ed. techn., 1957, 168 p. il.) (рум.)

10243 К. **Менделеев. Курбатов В. Я.** (Менделеев. Курбатов В. Я. Казан, Таткнигоиздат, 1957, 100 бит., рәсемле, 2 р. 60 к.) (тат.)

10244 К. **Столетие Французского химического общества.**— (Centenaire de la Soviété Chimique de France (1857—1957). Paris, Masson et Cie, 1957, 251 p.) (франц.)
Подробнее см. РЖХим, 1957, № 21, стр. 396. Д. Т.

10245 К. **Производственные экскурсии по химии. Гегучадзе Василий, Цагарейшвили Шалва.** Тбилиси, Ин-т пед. наук ГрузССР, 1956 (1957), 236 стр., илл., 7 р. (груз.)

См. также: Новый элемент 10787—10789. Ат. веса 10264. Периодич. система 10266, 10544. Классиф., номенкл., терминол., обозначения: строение молекул 10258; энергия решетки 10422; противопож. защита 11798; горные породы 10857; состав подземных вод 10929; орг. соед. 11184; пластмассы 12943; полиэфиры 12944—12946; вязкость 13376. История: эфирномасл. пром-сть 12366; произ-во нитроглицерина 12418; гидролизная пром-сть 12625; моющие средства 12671; сахарн. пром-сть, 12715; пластмассы 12943; искусств. каучук 13124. Конференции: механизм р-ций 10621; поверхн. активность 10729; керамика 11967; консерв. пром-сть 12857; синт. каучук 13125; биохимия рака 5218Бх; проблема фтора 5249Бх; медикаменты в психотерапии 5309Бх. Учебн. лит-ра: процес. и аппарат. хим. технол. 11608; фармация 12663; биол. химия 5227Бх

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Редактор *А. Б. Нейдинг*

10246. **Атомные веса фтора и серебра. Скотт, Уэр** (The atomic weights of fluorine and silver. Scott Arthur F., Ware William R.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 16, 4253—4257 (англ.)
Химическим методом определен ат. вес F. Перфторбутилхлорид (I) получали по р-ции PCl_5 с тщательно очищ. перфтормасляной к-той. I очищали перегонкой в вакууме, гидролизовали в р-ре C_5H_5N и осаждали определенным кол-вом Ag. Конечную точку определяли нефелометрически и осадок оставляли на 2 года. Ат. вес, вычисленный по результатам анализа, для F 18,9990, для Ag 107,880. По резюме авторов

10247. **Вспомогательные таблицы для определения плотности жидкостей пикнометрическим методом. Иоффе Б. В.,** Уч. зап. ЛГУ, 1957, № 211, 135—139

10248. **К теории веществ, обладающих специфическими реологическими свойствами. Юнг** (Ein Beitrag zur Theorie der Rheologischen Stoffe. Jung H.), Kolloid-Z., 1957, 153, № 1, 1—5 (нем.)

10249 К. **Вычисление физических постоянных. Сато** (物性定數推算法. 佐藤一雄. 丸善, 377頁, 600円 Марудзэн, 1954, 377 стр., 600 иен) (японск.)

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ СУБАТОМНОГО СТРОЕНИЯ ВЕЩЕСТВА

Редактор *Г. А. Соколик*

10250. **Сверхтонкая структура позитрония в его основном состоянии. Хьюз, Мардер, У** (Hyperfine structure of positronium in its ground state. Hughes V. W., Marder S., Wu C. S.), Phys. Rev., 1957, 106, № 5, 934—947 (англ.)
Экспериментальная величина лембовского сдвига и аномального магнитного момента в H и D отличается от величины, полученной из релятивистской теории поля (с учетом вакуумных поправок) на 0,65 *Мгц*. Так как в теоретич. рассуждениях потенциал предполагается точечным и кулоновским, идеальной системой для измерения лембовского сдвига является позитроний. При этом позитроний описывается ур-нием Бете — Сальпетера для двух тел. Приведен подробный отчет об измерениях разности энергий орто- и парапозитрония, соответствующих уровням $^1S_0$ и $^3S_1$. Сдвиг найден равным $2{,}0337 \cdot 10^5$ *Мгц*. Результаты совпадают с теоретич. и являются сильным подтверждением ур-ния Сальпетера — Бете для двух тел и квантовой электродинамики. Г. Соколик

10251. **Исследование ядерной изомерии Hf^{180m}. Гвоздев В. С., Русинов Л. И.,** Докл. АН СССР, 1957, 112, № 3, 401—404
Измерен коэф. внутренней конверсии на L-оболочке для изомерного перехода с E 57,6 *кэв* с метастабильного уровня Hf^{180m} с E возбуждения 1142,9 *кэв* и $T_{1/2}$ 5,5 час. Показано, что переход типа EI. Измерен γ-спектр Ta^{181}, который получается в результате β-распада Hf^{181} с $T_{1/2}$ 46 дней; Hf^{181} получается по (n, γ) р-ции вместе с Hf^{180m}. Приведена схема распада Hf^{180m}. Ю. В.

10252. **Составные ядра. Фридман Ф., Вайскопф В.,** Успехи физ. наук, 1957, 61, № 3, 399—422

10253. **Уровни энергии ядра F^{18} из данных реакции O^{17} (p, α) N^{14}. Анлунд** (Energy levels in F^{18} from the O^{17} (p, α) N^{14} reaction. Ahnlund Katarina), Phys. Rev., 1957, 106, № 1, 124—126 (англ.)
В опытах с мишенью из изотопа O^{17}, полученного путем электромагнитного разделения, изучена функция возбуждения р-ции O^{17} (p, α) N^{14} (основное состояние) в области E_p от 1 до 3 *Мэв*. Обнаружено 13 уровней энергии ядра F^{18}: 6,666; 6,820; 7,304; 7,527; 7,552; 7,713; 7,728; 7,889; 7,917; 8,094; 8,216; 8,238 и 8,382 *Мэв*. Резюме автора

10254. **О четно-четных ядрах, имеющих для второго возбужденного состояния характеристику 2+. Делягин Н. Н., Шпинель В. С.,** Ж. эксперим. и теор. физики, 1957, 32, № 2, 373—374

10255. **Тонкая структура α-распада четно-четных ядер. Носов В. Г.,** Докл. АН СССР, 1957, 112, № 3, 414—417
Вычисляется распределение интенсивностей линий тонкой структуры α-распада деформированных четно-четных ядер. Приведены значения параметров деформации, вычисленные по отношению интенсивностей перехода в состояние 2^+ к интенсивности перехода в основное состояние для изотопов $Em^{220,222}$, $Ra^{222,224,226,228}$, $Th^{226,228,230,232,234}$, $U^{230,232,234,236,238}$, $Pu^{238,240}$, $Cm^{242,246,248}$,

Cf^{250}. Приведены также значения квадрупольных моментов ядер, соответствующие этим значениям параметров деформации. Параметры деформации вычислены для двух значений радиуса ядра: $1{,}0\,A^{1/3}\cdot 10^{-13}$ *см* и $1{,}4\,A^{1/3}10^{-13}$ *см*. В. Струтинский

10256. **Связь Λ^0-частицы в легких ядрах.** Вентцель (Λ^0 binding in light nuclei. Wentzel G.), Phys. Rev., 1956, 101, № 2, 835—837 (англ.)

На основе теории возмущений рассматривается возможность связи Λ^0-гиперона в ядерной системе из нескольких нуклонов за счет обмена виртуальными Θ-мезонами. Существенно используется тот факт, что нет контактных потенциалов притяжения. С. Матинян

10257. **Взаимодействие K-частиц с ядерным веществом.** Честон (Interaction of K-particles with nuclear matter. Cheston W. B.), Phys. Rev., 1956, 102, № 2, 517—521 (англ.)

Исследуется влияние связи K_1-частицы в ядре на скорость ее распада. Расчет проводится аналогично рассмотрению ядра со связанной Λ^0-частицей. Показано, что распад связанного в ядре K-мезона идет с временем жизни, меньшим времени жизни свободного K-мезона. С. Матинян

10258. **Изучение реакции $Li^6(p,\alpha)He^3$.** Марион, Вебер, Мозер (Study of the $Li^6(p,\alpha)He^3$ reaction. Marion J. B., Weber G., Mozer F. S.), Phys. Rev., 1956, 104, № 5, 1402—1407 (англ.)

Изучена р-ция $Li^6(p,\alpha)He^3$ в интервале энергий $0{,}6 \leqslant E_p \leqslant 2{,}9$ *Мэв*. Результаты указывают на то, что уровни Be^7 с E 7,80 *Мэв* и Li^7 с E 7,68 *Мэв* зеркальные. Угловое распределение α-частиц в области $0{,}6 \leqslant E \leqslant 2{,}5$ *Мэв* качественно указывает на интерференцию уровней с E_p 1 *Мэв* и E_p 1,85 *Мэв*. Из резюме автора

10259. **«Странные» частицы и сохранение изотопического спина.** Кейс, Карплус, Ян (Strange particles and the conservation of isotopic spin. Case K. M., Karplus Robert, Yang C. N.), Phys. Rev., 1956, 101, № 2, 874—876 (англ.)

Обсуждаются возможные математич. интерпретации принципа зарядной симметрии. Г. С.

АТОМ

Редактор *Н. М. Яшин*

10260. **К вопросу о применении метода неполного разделения переменных к атомам в конфигурациях $1s^22p^q$.** Ушпалис, Юцис (Nepilno kintamųjų atskyrimo metodo atomams konfigūracijose $1s^22p^q$ taikymo klausimu. Ušpalis K., Jucys A.), Mokslo darbai. Vilniaus univ. Matem., fiz. ir chem. mokslų ser., Уч. зап. Вильнюсск. ун-т. Сер. матем., физ. и хим. н., 1956, 6, 31—37 (лит.; рез. русск.)

Предлагается способ быстрого получения приближенных значений величин, получаемых методом неполного разделения переменных в конфигурации $1s^22p^q$ атома с зарядом $Z+2$, при помощи расчетов этих величин для конфигурации $2p^q$ атома с зарядом Z. Новый способ применяется к атомам типа В и С в конфигурациях $1s^22p^3$ и $1s^22p^4$. Сравнение результатов с эксперим. данными и с результатами точного расчета показывает быструю сходимость приближений. Из резюме авторов

10261. **Теоретическое определение триплетного расщепления терма в случае положительного иона азота.** Строцките, Юцис (Tripletinio termo suskilimo skaičiavimas teigiamo azoto iono atveju. Strockytė T., Jucys A.), Mokslo darbai. Vilniaus univ. Matem., fiz. ir chem. mokslų ser., Уч. зап. Вильнюсск. ун-т. Сер. матем., физ. и хим. н., 1956, 6, 39—42 (лит.; рез. русск.)

Результаты расчета тонкой структуры триплетного терма основной конфигурации положительного иона азота, выполненного авторами в одно- и двухконфигурационном приближении, показывают, что оба приближения отличаются не более чем на 5% от полного расщепления; эксперим. результаты лежат между данными этих приближений. Так как двухконфигурационное приближение влияет лишь на матричный элемент спин-орбитального взаимодействия, то отношение интервалов триплета почти не зависит от приближения и очень хорошо согласуется с эксперим. значением. Из резюме авторов

10262. **Перенос энергии при столкновениях в газах.** Мак-Каубри, Мак-Грат (Energy transfer in gaseous collisions. McCoubrey J. C., McGrath W. D.), Quart. Revs London. Chem. Soc., 1957, 11, № 2, 87—108 (англ.)

10263. **Получение отрицательных ионов посредством переноса заряда.** Дукельский (Erzeugung negativer Ionen durch Ladungsübertragung. Dukelski W. M.), Exptl. Techn. Phys., 1956, 4, № 6, 285—288 (нем.)

10264. **Взаимодействие метастабильных атомов гелия и резонансных фотонов с газами и поверхностями.** Стеббингс (Gaseous and surface reactions involving helium metastable atoms and resonance photons. Stebbings R. F.), Proc. Roy. Soc., 1957, A241, № 1225, 270—282 (англ.)

Измеряя ионный ток Ar+, возникающий при столкновениях метастабильных атомов Не с атомами Ar ($He(2^3S) + Ar \rightarrow He + Ar^+ + e$), и измеряя ток, даваемый электронами, которые выбиваются с поверхности золота метастабильными (2^3S) атомами Не, определена величина γ_M абс. электронного выхода для золота, $\gamma_M = 0{,}29 \pm 0{,}03$ электрон/метастабильный атом. При определении γ_M сделаны поправки на эффекты, обусловленные неопределенностью длины пробега частиц в камере столкновений, на вторичную эмиссию от электродов камеры столкновений, вызываемую ионами Ar, и на токи, появляющиеся за счет фотонной бомбардировки. Определены полные сечения рассеяния (в единицах πa_0^2) метастабильных атомов Не на атомах Не (170), Ne (135), Ar (240) и Kr (475). Измерена величина фотоэлектрич. выхода $\gamma = 0{,}2 \pm 0{,}02$ электрон/фотон. Измерено поглощение светового потока в Ar и Не и получена величина фотоионизационного сечения $\sigma = (3{,}7 \pm 0{,}3)\cdot 10^{-17}$ *см*^{2}. Определена конц-ия метастабильных атомов Не в электрич. разряде. Н. Яшин

10265. **Возмущение электронных резонансных спектров посторонними газами при высоких давлениях.** Робен, Бержон, Галатри, Водар (Perturbation of electronic resonance spectra by foreign gases under high pressure. Robin J., Bergeon R., Galatry L., Vodar B.), Disc. Faraday Soc., 1956, № 22, 30—38. Discuss., 75—87 (англ.)

При давлениях до 1200 атм и выше и т-рах до 1200° на резонансных линиях щел. металлов, Hg и некоторых других металлов наблюдались спектры поглощения в присутствии посторонних газов. Проделаны вычисления формы линий и смещений на основании статистич. теории Маргенау с потенциалом взаимодействия типа Леннард-Джонса. Вычисления проводились на электронной счетной машине. В некоторых случаях по изменениям направления смещения (от красного к синему) показана качественно роль сил отталкивания. Совпадение теоретич. и эксперим. величин довольно хорошее с одним произвольным параметром (коэф. при члене отталкивания). Из этих измерений могут

быть получены некоторые данные о взаимодействии с возбужденными состояниями. Хорошее сходство форм линий дает некоторую информацию о радиальных функциях в сжатых газах. Помимо нормальных резонансных частот, наблюдались сателлитные полосы, очень сильные при высоких давлениях; происхождение этих полос связывается с неадиабатич. переходами. Резюме авторов

10266. **Последние элементы периодической системы Д. И. Менделеева. Семишин В. И.,** Тр. Моск. ин-та хим. машиностр., 1957, 12, 107—118

Приводится историч. обзор положения редкоземельных и последних (начиная с Ac) элементов в таблице Менделеева. Рассматриваются такие свойства этих элементов, как радиусы 3-валентных ионов, мольная магнитная восприимчивость ионов, размеры элементарных ячеек, электронные конфигурации, валентности. На основании всех этих свойств делается вывод, что последние элементы образуют группу 5*f*, аналогичную лантанидам. При этом автор поддерживает точку зрения Сиборга, считая первым элементом этой группы Th. Приводится новая форма записи периодической таблицы, из которой видно, как происходит заполнение электронных оболочек в группах лантанидов и актинидов. Из нее также следует, что 104-й элемент должен быть бесспорным аналогом гафния. Ю. Донцов

10267. **Линии $L\beta_3$ и $L\beta_4$ в спектре германия. Боровикова Г. П., Корсунский М. И.** (The $L\beta_3$ and $L\beta_4$ lines in the spectrum of germanium. Borovikova G. P., Korsunsky M. I.), Докл. АН СССР, 1957, 114, № 6, 1192—1194

Исследованы $L\beta_3$- и $L\beta_4$-линии Ge. Спектр. получался с помощью трубки для флуоресцентного анализа. Возбуждающие излучение — спектральные линии Al $K\alpha_1$ и $K\alpha_2$. Для фотографирования спектра использовался высоковакуумный спектрограф с изогнутым кристаллом. Линиями сравнения служили линии $K\alpha_1$ и $K\beta_1$ Ca в третьем порядке. Длины волн исследованных линий равны $L\beta_3$ 9561, $L\beta_4$ 9620 X с ошибкой 2 X. Дублетное расщепление несколько больше по сравнению с другими элементами, что объясняется завышенным расстоянием между уровнями M_{II} и M_{III}. Грубая оценка интенсивностей дает отношение $L\beta_3 : L\beta_1 = 0{,}127$. Ю. Донцов

10268. **Эмиссионный *L*-спектр криптона. Мур** (The L-series emission spectrum of krypton. Moore H. R.), Proc. Phys. Soc., 1957, A70, № 6, 466—473 (англ.)

Изучался эмиссионный рентгеновский *L*-спектр Kr. Источником света служил безэлектродный разряд. Спектр регистрировался фотографически в 1-м порядке на спектрометре с изогнутым кристаллом. В *L*-серии обнаружено семь дипольных (диаграммных) линий, одна квадрупольная и десять сателлитных линий и вычислены для всех длины волн. Для некоторых уровней Kr определена энергия: L_I 1920, $M_{IV,V}$ 87 и N_I 20 *эв*. Произведен анализ структуры сателлитных линий и сделана попытка объяснить происхождение этих линий. Н. Яшин

10269. **Сверхтонкая структура и ядерный электрический квадрупольный момент O^{17}. Кампер, Ли, Ластиг** (Hyperfine structure and nuclear electric quadrupole moment of ^{17}O. Kamper R. A., Lea K. R., Lustig C. D.), Proc. Phys. Soc., 1957, B70, № 9, 897—899 (англ.)

Методом парамагнитного резонанса измерена сверхтонкая структура свободных атомов O^{17}. Для основного состояния $^3P_2$ постоянные дипольного магнитного и квадрупольного электрич. взаимодействий ядра с электронной оболочкой соответственно равны (в *Мгц*) $a = -218{,}7 \pm 0{,}2$, $b = -10{,}4 \pm 0{,}5$. Для основного состояния $\langle r^{-3} \rangle = 3 \cdot 10 \times 10^{25}$ *см*$^{-3}$. С поправкой на поляризацию внутренними электронами (поправка Штернхаймера) электрич. квадрупольный момент ядра O^{17} $Q = (-0{,}0265 \pm 0{,}003) \cdot 10^{-24}$ *см*^{2}. Н. Яшин

10270 К. **Свойства и строение атомов. Изд. 2-е. Зарри** (Eigenschaften und Bau der Atome. 2. Aufl. Sarry Brigitte. Leipzig — Jena, Urania — Verl., 1956, 134 S., ill., 2.80 DM) (нем.)

См. также: Атомные веса 10246.

МОЛЕКУЛА. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Редакторы *Д. А. Бочвар, А. А. Мальцев*

10271. **Излучение молекул в присутствии сильного высокочастотного поля. Файн В. М.,** Ж. эксперим. и теор. физики, 1957, 33, № 2, 416—424 (рез. англ.)

Под действием сильного электромагнитного поля частоты ω и амплитуды *F* в мол. газе возникает излучение более низкой частоты Ω_0. Вычислена интенсивность этого излучения. Приведены квантово-электродинамич. соображения, подтверждающие применение принципа соответствия при рассмотрении этого явления. Из резюме автора

10272. **Формулы двухцентровых обменных интегралов между двумя атомными орбитами, имеющими главные квантовые числа 1, 2 и (или) 3. Кимура, Тида** (Formulae of two-centered exchange integrals between two atomic orbitals having the principal quantum numbers 1, 2, and/or 3. Kimura Tôsaku, Tida Kengo), Bull. Nat. Sci. Museum, 1956, 3, № 2, 102—136 (англ.)

Даются ф-лы для двухцентровых обменных интегралов между двумя атомными орбитами, имеющими главные квантовые числа 1, 2 и (или) 3. И. Станкевич

10273. **Выражение орбитальных интегралов через атомные в усовершенствованном методе молекулярных орбит. Шварц Б. Н.,** Уч. зап. Брестск. гос. пед. ин-т, 1956, вып. 1, 63—65

10274. **Метод молекулярных полей. Данн** (Method of molecular fields. Dunn T. M.), Nature, 1956, 178, № 4542, 1108—1109 (англ.)

Предлагается распространить методы расчета расщепления атомных термов в поле аддендов на качеств. характеристику связи в молекулах. Такие корреляционные диаграммы особенно полезны для многоатомных молекул. Из них, напр., следует возможность раздельной трактовки σ- и π-электронов сопряженных систем, что обусловлено расщеплением конфигурации p^3 в поле тригональной симметрии. Е. Никитин

10275. **Сравнение вычисленной и измеренной электронной плотности в бензольном кольце. Кокран** (A comparison of calculated and measured electron distributions in the benzene ring. Cochran W.), Acta crystallogr., 1956, 9, № 11, 924—928 (англ.)

Проведено сравнение вычисленной и измеренной электронной плотности в плоскости бензольного кольца. Электронная плотность вычислялась по методу МО ЛКАО. σ-Орбиты строились из тригональных АО — sp^3 атома углерода и 1*s*-АО атома водорода. π-Орбиты не дают вклада в плотность в плоскости кольца. При построении волновой функции молекулы было учтено требование антисимметрии по отношению к электронам. В качестве АО углерода были использованы орбиты: $\psi^c(1s) = 7{,}66 \exp(-5{,}69\, r)$, $\psi^c\ (2s) = 1{,}24 \times [r \exp(-1{,}625 r) - 1{,}5441 \exp(-5{,}69 r)]$, $\psi\ (2p) = 1{,}90 \cos\Theta\ r \exp(-1{,}625 r)$. При вычислении плотности было сделано оправданное предположение об ортогональности всех σ-орбит и учтено колебание ато-

мов. Произведено сравнение с экспериментально определенным распределением электронной плотности в плоскости бензольного кольца салициловой к-ты. Совпадение между теорией и опытом очень хорошее. Сравнены также разности электронной плотности молекулы и электронной плотности такой же конфигурации несвязанных атомов. Совпадение теоретич. и эксперим. значений для этих величин удовлетворительное. Эксперимент и теория дают сравнительно малую электронную плотность в области между атомами С—С и С—Н.

Е. Никитин

10276. **Теоретическое исследование дибензопроизводных перилена. Беренц, Колош, Паунц** (Theoretical examination of the dibenzoderivatives of perylene. Berencz F., Kołos W., Pauncz R.), Acta phys. et chem. Szeged, 1956, 2, № 1—4, 3—8 (англ.)

По обычному методу МОЛКАО производится расчет шести ароматич. углеводородов, построенных соответственно из двух антраценовых фрагментов (I, II), из двух фенантреновых фрагментов (III, IV) и из антраценового и фенантренового фрагментов (V, VI). Интегралами неортогальности пренебрегается. Кулоновские интегралы всех атомов С полагаются равными α. Резонансные интегралы всех связей С—С равны β, за исключением резонансных интегралов для связей С—С, соединяющих отдельные антраценовые или фенантреновые фрагменты. Для последних используется значение λβ. Зависимость энергии МО от параметра λ ($0 \leqslant \lambda \leqslant 1$) найдена двумя способами: по методу теории возмущений (Coulson C. A., Symposium on Molecular Physics at Nikko, 1953, 23) и путем прямого решения вековых ур-ний. При $\lambda \leqslant 0{,}5$ результаты метода возмущений хорошо согласуются с результатами прямого расчета. В каждой из трех пар молекул (I, II, III, IV и V, VI) теоретич. спектры энергии π-электронов в 1-й и во 2-й молекуле весьма близки. Это согласуется с имеющимися эксперим. данными о молекулах I и II. Вычисленная длина волны 1-й полосы поглощения (в согласии с экспериментом) убывает вдоль ряда (I, II), (III, IV) и (V, VI). Несмотря на правильность этих качеств. выводов не удается получить количественно правильных значений длин волн полос поглощения. Поэтому авторы считают необходимым в дальнейшем уточнить произведенные расчеты, принимая во внимание взаимодействие π-электронов.

Т. Ребане

10277. **Сверхсопряжение. Лофтус** (Hyperconjugation. Lofthus Alf), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 1, 24—28 (англ.)

Вычислена энергия различных видов сопряжения в молекулах некоторых углеводородов, в соответствии с классификацией и методом расчета Малликена, Рике и Брауна (Mulliken R. S. и др. J. Amer. Chem. Soc., 1941, 63, 41). По сравнению с указанной работой сделаны следующие увеличивающие точность расчета предположения: учтены интегралы неортогональности для соседних атомов; использованы как слейтеровские АО, так и АО самосогласованного поля, и результаты сравнены; сделано допущение для электроотрицательности (ЭО) групп H_3 и H_2, отличной от ЭО соседнего атома С; резонансный интеграл β предполагался пропорциональным интегралу неортогональности S; введена поправка в ранее использовавшейся ф-ле для полной энергии сопряжения; использованы более точные измерения длин связей (для С=С в этилене 1,353 А и для С—С в этане 1,543 А). Метод расчета и выбор параметров подробно обсуждены. Лучшее согласие с опытом дает применение АО самосогласованного поля. Выбранные параметры приводят к согласию с эксперим. данными при учете различных видов сопряжения и сверхсопряжения первого порядка. Энергия сверхсопряжения второго порядка, в согласии с более ранними результатами других авторов, найдена незначительной (~1,4 и 1,1 *ккал/моль* для простой и двойной связи соответственно).

Е. Шусторович

10278. **Доля лондоновских сил в энергии связей. Пицер** (London force contributions to bond energies. Pitzer Kenneth S.), J. Chem. Phys., 1955, 23, № 9, 1735 (англ.)

Относительная слабость простых связей для элементов 1-го периода F—F, O—O, N—N объясняется тем, что для элементов следующих периодов значительную часть энергии связей составляет энергия дисперсионного взаимодействия — притяжения, обусловленного несвязывающими электронами. Произведен грубый расчет энергии дисперсионного взаимодействия для молекул галогенов и показано, что за вычетом этой энергии из энергии диссоциации вышеуказанная особенность связи F—F почти исчезает.

Н. Гамбарян

10279. **Кратные связи с участием *d*-орбит. Джаффе Г.**, Успехи химии, 1957, 26, № 9, 1060—1068

Русский перевод доклада. См. также РЖХим, 1957, 18123.

10280. **Соотношения между квантовомеханическими величинами, характеризующими химическую реакционную способность сопряженных молекул. Фукуи, Йонэдзава, Нагата** (Interrelations of quantum-mechanical quantities concerning chemical reactivity of conjugated molecules. Fukui Kenichi, Yonezawa Teijiro, Nagata Chikayoshi), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 4, 831—841 (англ.)

Исследуются математич. соотношения между следующими квантовомеханич. величинами, характеризующими хим. реакционную способность сопряженной молекулы в месте расположения *r*-го атома: 1) π-электронная плотность (q_r); 2) самополяризуемость (π_{rr}); 3) индекс свободной валентности (F_r); 4) энергия локализации (L_r) (Wheland G. W., J. Amer. Chem. Soc., 1940, 64, 900); 5) π-электронная плотность на верхних МО (f_r) (РЖХим, 1956, 64195); 6) сверхделокализуемость π-электронов (S_r) (РЖХим, 1957, 50403); 7) ионные свободные валентности F_r^+ и F_r^- (соответственно для электрофильного и нуклеофильного замещения)(РЖХим, 1956, 28515); 8) энергии атомной стабилизации E_r, E_r^+ и E_r^- (соответственно для радикального, электрофильного и нуклеофильного замещения); 9) энергия сверхсопряжения H_r. С помощью интегральных ф-л Коулсона и Лонге-Хиггинса (Coulson C. A., Longuet-Higgins H. C., Proc. Roy. Soc., 1947, A191, 39; A192, 16) показано, что величины π_{rr}, L_r, F_r, S_r и H_r приводят к одинаковым предсказаниям о реакционной способности различных положений в альтернантных молекулах (для всех типов заместителей), если только миноры векового определителя удовлетворяют некоторым неравенствам.

При выполнении еще одного вида неравенств значения величины f_r приводят к предсказаниям, согласующимся с результатами, полученными на основе рассмотрения величин π_{rr}, L_r, F_r, S_r и H_r. Из всех этих величин, эквивалентных в смысле определения относительных реакционных способностей отдельных положений в альтернантных молекулах, авторы рекомендуют пользоваться в практич. расчетах величиной f_r (ввиду относительной простоты ее вычисления). Доказывается также, что метод теории возмущений в смысле определения относительных реакционных способностей отдельных положений эквивалентен так называемому статич. методу, не использующему теории возмущений. Особо рассматривается параллелизм различных квантовомеханич. величин, характеризующих хим. реакционную способность в случае гетеро-альтернантных молекул.
Т. Ребане

10281. **Расщепление термов в электростатических комплексах. Келен** (Termfelhasadás elektrosztatikus komplexekben. Kelen Tibor), Magyar tud. akad. Kém. tud. oszt. közl., 1956, 8, № 1, 109-114 (венг.)

Расчет методом теории поля аддендов. И. Амбруш

10282. **Метильные соединения элементов. Рандл** (Methyl compounds of the elements. Rundle R. E.), J. Phys. Chem., 1956, 60, № 12, 1659—1660 (англ.)

Критикуется предложенное ранее (РЖХим, 1955, 39505; 1957, 14361) соотношение между зарядом на группе CH_3 в соединениях типа $M(CH_3)_n$ и степенью их «полимеризации», а также объяснение электронодефицитных структур соображениями полярности. Так, для тетраметилплатины (I), образующей тетрамер известной структуры (Rundle R. E., Sturdivant J. H., J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 1561), любая электроотрицательность (ЭО), которую можно приписать Pt в I, не может привести по упомянутому соотношению к наблюдаемой степени полимеризации. Автор считает найденное соотношение случайным и связанным с другими причинами. При переходе от 1-й к 4-й группе периодической системы ЭО растет, но также растет и число групп CH_3 на атом металла. Так, триметилалюминий (II) — только димер, а диметилбериллий (III) — твердый полимер, ибо в то время как в обоих соединениях имеется тенденция к образованию по 4 связи с группами CH_3, число последних на атом металла равно 3 и 2 для II и III соответственно. Судя по ковалентному радиусу, атом Pb больше, чем атом Pt, и, по-видимому, менее электроотрицателен, однако эксперим. координационные числа для CH_3 у Pb и Pt равны 4 и 6 соответственно. Это можно объяснить, если координационное число атома металла равно числу орбит с низкой энергией. Тогда для образования связей Pb (4+) обладает тетраэдрич. орбитами sp^3, а Pt (4+) — октаэдрич. орбитами d^2sp^3. В обоих случаях используются все орбиты, что приводит в согласии с опытом к мономеру в случае $Pb(CH_3)_4$ и к тетрамеру в случае I. Вместе с ранее проведенным квантовомеханич. рассмотрением причин увеличения степени делокализации связей (Rundle R. E., J. Am. Chem. Soc., 1947, 69, 1327, J. Chem. Phys., 1949, 17, 671) это позволяет автору считать соображения полярности несущественными для объяснения рассмотренного типа полимеризации. Е. Шусторович

10283. **Потенциалы ионизации, химическая связь и структура простых неорганических кристаллических веществ. I. Химическая связь. II. Кристаллическая структура. Моррис, Аренс** (Ionization potentials and the chemical binding and structure of simple inorganic cristalline compounds. I. Chemical binding. II. Cristal structure. Morris D. F. C., Ahrens L. H.), J. Inorg. and Nuclear Chem., 1956, 3, № 5, 263—269, 270—280 (англ.)

I. Различия в характере связи в простых неорганич. кристаллич. в-вах рассматриваются в терминах ионного взаимодействия. Ионизационные потенциалы *J* электроположительного партнера (первый ионизационный потенциал для степени окисления +1, второй — для степени окисления +2 и т. д.) избраны в качестве сравнительной меры напряженности электростатич. поля, создаваемого соответствующим катионом. В случае кристаллич. в-в, образованных различными катионами одного формального заряда и близкого (кристаллич.) радиуса с одним и тем же анионом, связь обладает тем более ковалентным характером, чем больше значение *J*. Изменения в характере связи сопоставлены с энергиями решеток, межатомными расстояниями, окраской, магнитными, структурными данными и некоторыми указаниями, полученными из микроволновых спектров.

II. В рядах кристаллов, образованных различными катионами одного и того же формального заряда и близкого (кристаллич.) радиуса, можно указать пороговые значения *J*, при которых имеет место переход от ионных структур к неионным.
Из резюме авторов

10284. **О взаимосвязи теории поляризации и концепции электроотрицательностей. Бацанов С. С.**, Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 7, 1482—1487

Рассмотрены в историч. аспекте основные положения теории поляризации. Показано, что в качеств. отношении она правильно отражает природу вещей. Однако колич. характеристики в этой теории принципиально не могут быть созданы, так как во все формулировки «поляризующих действий» катионов входят ионные радиусы, которые определяются с тем меньшей точностью, чем сильнее поляризует данный катион. Концепция электроотрицательностей (ЭО) с самого начала своего развития создается именно как колич. характеристика природы хим. связи. Различные методы расчета ЭО взаимосвязаны и дают тождественные результаты. Концепция ЭО позволяет объяснить кажущиеся противоречия в теории поляризации, заключающиеся в ионной трактовке в-в с преимущественно ковалентным характером связей. С. Бацанов

10285. **О структурных формулах молекул с дробными порядками связей. Финкельштейн А. И.**, Ж. физ. химии, 1957, 31, № 7, 1659—1661

Предлагается система дополнительных условных обозначений для графич. изображения строения молекул с дробными порядками связей, основанная на принятом методе обозначений при помощи валентных штрихов и в соответствующих случаях переходящая в него. Д. Б.

10286. **О пространственном строении групп атомов. Форстер** (Über den räumlichen Bau einfacher Atomgruppen, (Kurze Mit.) Forster E. L.), Monatsh. Chem., 1956, 87, № 6, 785—788 (нем.)

Сформулировано эмпирич. правило: молекула или ион AX_2 (AX_3) имеет линейную (плоскую) структуру, если сумма *d*-чисел равна 8, $\Sigma d_i = 8$, в противном случае — изогнутую (пирамидальную с атомом A в вершине). При этом *d*-числа определяются равенствами вида $d_i = p_i - e_i$, где p_i равно 2 для H и 8 для прочих атомов, e_i — число валентных электронов *i*-го атома (РЖХим, 1956, 77227). Для ионов заряд, включая знак, учитывается так же, как *d*-число. Автор показывает, каким образом из этого правила можно получить ранее предложенные правила Гельфериха (Helferich B. Z. Naturforsch., 1946, 1, 666) и Захариасена (Zachariasen W. H., J. Amer. Chem. Soc., 1931, 53, 2123). Д. Б.

10287. **О теплоте атомизации углерода. Быков Г. В.**, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1956, № 11, 1416—1418

На основе данных Коттрела (РЖХим, 1957, 153) обсуждаются ранее полученные автором (см. след. реф.) величины энергий связей С—С и С—Н, образованных двумя σ-электронами, и теплота атомизации углерода. Автор приходит к заключению, что 1) энергия связи С—Н в метане $\sim$ 64 *ккал* соответствует положению углерода в периодической системе и что 2) теплота атомизации углерода на атомы с сохранением их валентного состояния близка к 32 *ккал/г-атом*. Е. Ш.

10288. **Опыт полуколичественной теории взаимного влияния атомов в органических соединениях. Сообщение I. Электронные заряды связей, электроотрицательности атомов и теплоты образования предельных углеводородов.** Быков Г. В., Изв. АН СССР, отд. хим. н., 1956, № 11, 1342—1352

Излагаются представления автора о взаимном влиянии атомов в органич. соединениях. Электронным зарядом (ЭЗ) связи автор называет долю общего σ- или π-электронного облака молекулы, приходящуюся на данную связь. В общем случае ЭЗ связи не равны целому числу электронов. Автор полагает, что свойства связи обусловливаются величиной ее ЭЗ и в первом приближении всеми другими влияниями можно пренебречь. Предложена зависимость между электроотрицательностями (ЭО) атомов и ЭЗ связей. Для расчетов в основном использованы величины относительных ЭО по шкале Некрасова (Некрасов Б. В., Ж. Общ. химии, 1946, 16, 1797). Для оценки ЭО атомов С в молекулах предельных углеводородов, автор принимает, что из атомов одного и того же элемента наивысшей ЭО обладает тот, который непосредственно соединен с более электроотрицательными атомами. В соответствии с этим наибольшей ЭО обладают четвертичные, а наименьшей ЭО — первичные атомы С. Для расчета ЭО атомов С в предельных углеводородах предложена эмпирич. ф-ла. Полагая, что энергия σ-связи прямо пропорциональна ее σ-электронному заряду, автор выводит ур-ние для расчета теплот образования газообразных предельных углеводородов из элементов по ЭЗ связей. Предложена также новая аддитивная схема, в которой суммируемым элементом является произведение σ-электронного заряда связи на уд. электронную энергию (доля энергии связи, приходящаяся на 1 σ-электрон). Е. Шусторович

10289. **Исследование ионизации молекул под действием электронного удара. II. Возбужденные состояния молекулярных ионов метана и галоидных производных метана.** Фрост, Мак-Дауэлл (Studies of the ionization of molecules by electron impact. II. Excited states of the molecular ions of methane and the methyl halides. Frost D. C., McDowell C. A.), Proc. Roy. Soc., 1957, A241, № 1225, 194—207 (англ.)

На масс-спектрометре производилось измерение потенциалов ионизации метана и галоидопроизводных метана (методику измерений см. в части I, РЖХим, 1956, 34989). Применение монохроматизированного пучка электронов позволило измерить уровни электронного возбуждения у всех исследованных ионов и проверить, таким образом, правильность теории мол. орбит, позволяющей в принципе рассчитать эти уровни. Измерены следующие вертикальные потенциалы ионизации в *эв* (в скобках указано соответствующее электронное состояние иона): CH_4 13,16 $\pm$ 0,2 ($^2T_2$), 19,42 $\pm$ 0,08 ($^2A_1$); CH_3J 9,51 $\pm$ 0,02 ($^2E_{1/2}$), 10,09 $\pm$ 0,04 ($^2E_{3/2}$), 11,22 $\pm$ 0,06 ($^2A_1$), 13,14 $\pm$ 0,05 ($^2E_{3/2,\,1/2}$), 19,76 $\pm$ 0,2, ($^2A_1$); CH_3Br 10,53 $\pm$ 0,02 ($^2E_{1/2}$), 10,85 $\pm$ 0,03 ($^2E_{3/2}$), 11,62 $\pm$ 0,04 ($^2A_1$), 12,94 $\pm$ 0,05 ($^2E_{3/2,\,1/2}$), 19,13 $\pm$ 0,15 ($^2A_1$); CH_3Cl 11,42 $\pm$ 0,02 ($^2E_{3/2,\,1/2}$), 12,07 $\pm$ 0,04 ($^2A_1$), 13,02 $\pm$ 0,04 ($^2E_{3/2,\,1/2}$), 18,71 $\pm$ $\pm$ 0,06 ($^2A_1$); CH_3F 12,85 $\pm$ 0,01 ($^2E_{3/2,\,1/2}$), 14,10 $\pm$ 0,03 ($^2A_1$), 16,89 $\pm$ 0,03 ($^2A_1$). Разрешение дублета основного состояния ^2E, возникающего из спин-орбитального взаимодействия, оказалось возможным для ионов CH_3Br^+ и CH_3J^+. Поскольку в работе подтверждено, что в галоидопроизводных метана [σa_1]-орбита локализована на связи С — Х, то естественно ожидать, что энергия, необходимая для вырывания электрона из этой орбиты (состояние $^2A_1$), является прямой мерой энергии связи С — Х. Действительно, отмечена монотонная зависимость D (С — Х) от J (CH_3X) в состоянии $^2A_1$. Е. Ф.

10290. **Столкновения с излучением между электронным и ионным пучками. I. Распределение по угловым моментам радикалов OH*, получающихся из H_2O.** Хориэ, Нагура, Оцука (Radiative collisions between electronic and molecular beams I. Angular momentum distribution among OH* redicals resulting from H_2O molecules. Horie Tadao, Nagura Takayuki, Otsuka Masamoto), J. Phys. Soc. Japan, 1956, 11, № 11, 1157—1170 (англ.)

Для выяснения неожиданно высокой вращательной «температуры» ($\sim$ 14 000° K), которой обладают радикалы OH, образующиеся в электрич. разряде в парах H_2O (I) (Oldenberg O., Phys. Rev., 1934, 46, 210), был изучен механизм процессов, приводящий к образованию радикалов OH при столкновении электронов с I. В основном происходят столкновения, приводящие к процессу $H_2O + e = OH^* + H + e$. Было показано, что максим. интенсивность I (K') для полосы OH 3064A имеет место при $K' = 17$, где K' — квантовое число углового момента относительного вращения ядер в радикале OH. Имеется еще один максимум I (K') при $K' = 2$, соответствующий тепловому вращению. Изменение энергии электронов в пределах 20—1000 *эв* не влияет на распределение интенсивностей вращательных линий в спектре OH. Изменение интенсивности электронного потока также не влияет на распределение I (K'). Приведено качеств. объяснение механизма возбуждения вращательных линий с большим K'. Удар электрона переводит $2p$-электрон атома кислорода в I на сферически симметричную орбиту $3s$. Если при этом образуется триплетное состояние, то радиальное отталкивание электронов $1s$ из H и $3s$ из O приводит к образованию радикалов OH, не обладающих избыточной вращательной энергией (тепловой максимум). Если же образуется синглетное состояние, то атом H, двигаясь вокруг атома O, может оторваться при недостаточно прочной связи, а энергия отдачи приведет во вращение образовавшийся радикал OH; вычислено, что атом H отрывается с наибольшей вероятностью в направлении отталкивания H — H. Расчет показывает, что лишь $\sim$ $^1/_{10}$ часть радикалов OH образуется в триплетном состоянии, а $^9/_{10}$ — обладают избыточным вращением. Тепловое вращение OH может быть обусловлено также распадом H_2O, где возбуждены одновременно электроны $2p$ атома O и $1s$ атома H (РЖХим, 1957, 68161). Е. Франкевич

10291. **Аномальное вращение при радиационном столкновении электронов с молекулами воды.** Хориэ, Нагура, Оцука (Abnormal rotation in radiative collision of electrons with water molecules. Horie Tadao, Nagura Takayuki, Otsuka Masamoto), Phys. Rev., 1956, 104, № 2, 547—548 (англ.)

Краткое изложение работы, опубликованной ранее (см. пред. реф.).

10292. **Аномальное вращение атома водорода вокруг атома кислорода и энергия столкновения электрона с молекулой воды.** Хориэ, Нагура, Оцука (異常廻轉による勵起水分子の研究. 堀江忠男, 名倉卓行, 大塚正元), 物性論研究, Буссэйрон кэнкю, 1956, № 96, 108—116 (японск.; рез. англ.)

См. пред. реф.

10293. О вращательном анализе полос системы $A^3\Pi 0+ - X^1\Sigma+$ молекулы TlCl. Барроу (On the rotational analysis of bands of the $A^3\Pi 0+$ ($X^1\Sigma+$ system of TlCl. Barrow R. F.), Proc. Phys. Soc., 1957, A70, № 8, 622—623 (англ.)

Вращательный анализ полос системы $A^3\Pi_{0+} - X^1\Sigma^+$ молекулы TlCl, выполненный Кадешом, Мольденхаузером и Винансом (Kadesch и др., Spectroscopia Molecular, 1956, 5, 18), приводит к значению $r_e'' = 2,466$ A, которое не согласуется со значением $r_e'' = 2,4848 \pm 0,0001$ A, полученным Манделем и Барретом из микроволновых измерений (Mandel M., Barrett A. H., Phys. Rev., 1955, 98, 1159). Однако, если измерить нумерацию J некоторых ветвей, то можно добиться хорошего согласия с последней величиной. Заново вычислены молекулярные постоянные состояний $A^3\Pi_{0+}$ и $X^1\Sigma^+$ молекулы $Tl^{205}Cl^{35}$. Новое значение $r_e'' = 2,484$ A. В. Юнгман

10294. Возмущения при $v = 6$ состояния $A^1\Pi$ молекулы CO. Онака (Perturbation at $v = 6$ of the $A^1\Pi$ state of CO. Onaka Ryumyo), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 6, 1763—1764 (англ.)

Выполнен вращательный анализ полос 6—13 и 6—14 четвертой положительной системы ($A^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma+$) CO, сфотографированных при большом разрешении. Обнаружены возмущения во вращательной структуре колебательного уровня $v = 6$ состояния $A^1\Pi$. Возмущающими состояниями являются $a'^3\Sigma+ (v = 17)$ и $d^3\Pi$ $(v = 11)$ CO. В. Юнгман

10295. Типичные спектры отражения порошков. Бухгольц (Typische Reflexionsspektren von Pulvern. Buchholz), Chem. Labor und Betrieb, 1956, 7, № 2, 60—61 (нем.)

10296. Межмолекулярный перенос электронного возбуждения. Ливингстон (Intermolecular transfer of electronic excitation. Livingston Robert), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 7, 860—864 (англ.)
Обзор. Библ. 44 назв. В. Ермолаев

10297. Фотолюминесценция и процессы ассоциации сложных органических молекул в парообразной фазе. Стивенс (The photoluminescence and associated processes of complex organic molecules in the vapor phase. Stevens Brain), Chem. Revs, 1957, 57, № 3, 439—477 (англ.)
Обзор. Библ. 112 назв. А. М.

10298. Излучение паров некоторых производных фурана при действии полей высокой частоты. Лорти (Émission par les vapeurs de quelques dérivés du furane soumises à des champs de haute fréquence. Lortie Yvonne, m-lle), C. r. Acad. sci., 1956, 242, № 3, 352—355 (франц.)

Для выяснения влияния кольца на люминесценцию производных бензола возбуждены полем ВЧ соединения, содержащие другое кольцо: фуран (I), α-метилфуран (II) и фуриловый спирт (III). При действии поля ВЧ происходит полное разрушение молекул I, а II и III дают идентичные спектры, содержащие 70 кантов полос, причем очень интенсивная полоса 22 059 $см^{-1}$ принята за начало отсчета. Найдены основные частоты 228, 296, 484, 604, 875, 888, 1014, 1095, 1226, 1292, 1408, 1520, 1588 $см^{-1}$, близкие к частотам ИК-спектра I и спектра комб. расс. III. Этот факт и совпадение частот в спектрах II и III приводит к основному выводу, что изученный спектр принадлежит радикалу $C_4H_3O—CH_2$ и аналогичен «зеленому» спектру серии бензила, принадлежащему радикалу $C_6H_5—CH_2$. М. Ковнер

10299. Эмпирические закономерности в спектрах соединений, содержащих хромофорные группы. I. Уэнзел (Empirical regularities in the spectra of compounds containing chromophoric groups. I. Wenzel Anneliese), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 1, 331—333 (англ.)

На основании изучения спектров поглощения и фосфоресценции монопроизводных бензола и β-производных нафталина установлена следующая последовательность хромофорных групп (ХГ) в соответствии со сдвигом полос: $—S(O)_2M$, —NC, —C≡N, —C(M)O, C(M)NM, $—NO_2$, —N=NM, —C(M)S, —NO. В этой же последовательности сдвинуты $\pi - n$-переходов, связанных с алкилами и арилами, а также полосы спектров испускания ХГ как радикалов. Отмечается, что в приведенном ряду тенденция к димеризации радикалов ХГ уменьшается. Е. Никитин

10300. Механизм поглощения света комплексами с электростатическими связями. Кишш (Mechanismus der Lichtabsorption der Komplexe mit elektrostatischen Bindungen. Kiss A), Acta chim. Acad. sci. hung., 1957, 10, № 4, 373—386 (нем.; рез. русск., англ.); Magyar tud. acad. kém. tud. oszt. közl., 1955, 6, № 1—2, 77—87 (венг.)

10301. Влияние стерических препятствий на спектры поглощения. Кишш (A szterikus gátlás hatása a fényelnyelésre. Kiss Árpád), Magyar tud. akad. kém. tud. oszt. közl., 1955, 6, № 1—2, 27—35 (венг.)
Обзор. Библ. 22 назв. С. Буцко

10302. О механизме поглощения света гидратированными атомарными ионами. Кишш (Über den Mechanismus der Lichtabsorption von hydratisierten Atomionen. Kiss A.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1956, 10, № 1—3, 39—49 (нем.; рез. русск., англ.)

В спектрах гидратированных атомарных ионов различаются 4 группы полос: полосы «a» — разрешенные электронные переходы иона, лежащие в шумановской области; полосы «b» — запрещенные (для изолированного иона) переходы между термами одной конфигурации с p-, d- или f-электронами; полосы «c» — интеркомбинационные переходы и полосы «d», соответствующие переходам, сопровождающимся переносом заряда с атомарного иона на молекулу воды. На основе предложенной автором теории объясняются спектры ионов с заполненными (ЗВО) и незаполненными внешними оболочками (НВО). «d»-Полосы для ЗВО и НВО лежат в УФ- и видимой частях спектра соответственно. Красный сдвиг в спектрах НВА объясняется тем, что неэкранированные d-электроны могут заполнять мол. орбиты гидратированного комплекса, соответствующие расщепленным энергетич. уровням конфигурации d^n. Найдены число и приблизительное положение «b»-полос для ионов ЗВО и НВО. Е. Никитин

10303. О спектрах поглощения комплексных соединений трехвалентного молибдена. Хартман, Шмидт (Über Absorptionsspektren komplexer Verbindungen des dreiwertigen Molybdäns. Hartman Hermann, Schmidt Hans-Joachim), Z. Phys. Chem. (BRD), 1957, 11, № 3-4, 234—250 (нем.)

Изучены спектры поглощения р-ров $MoCl_3 \cdot 3H_2O$, $K_3[MoCl_6]$, $(NH_4)_3[MoCl_6]$, $(NH_4)_2[MoCl_5(H_2O)]$, $K_2MoBr_5 \cdot (H_2O)]$, $(NH_4)_2[MoBr_5(H_2O)]$ и иона $[Mo(H_2O)_6]^{+3}$ в разб. HCl, HBr и H_2SD_4. Найдено, что общая структура спектров поглощения идентична со спектрами поглощения соединений Cr(3+), что подтверждается также теоретич. расчетом энергий оптич. переходов Mo(3+). Вычисленные значения последних ниже экспериментальных, что объясняется грубостью электростатич. модели, не учитывающей в первом приближении, применяемом в расчете, поляризационных эффектов. Интеркомбинационные переходы в спектрах соединений Mo(3+) по сравнению с Cr(3+) более интенсивны в виду заметного отклонения в Mo(3+) от LS-связи и приближения к jj-связи. В. Александян

10304. О спектрах поглощения карбанионов. Израилевич Е. А., Шигорин Д. Н., Астафьев И. В.

Шатенштейн А. И., Докл. АН СССР, 1956, 111, № 3, 617—620

Изучение образования карбанионов (КА) при действии р-ра KNH_2 в жидком NH_3 на жирно-ароматич. углеводороды (I) проведено путем сравнительного исследования ИК- и электронных спектров поглощения р-ров I в CCl_4, NH_3 и $NH_3 + KNH_2$. Найдено, что ди- и трифенилметан, инден, 1,1-дифенилэтан, а также α-метилнафталин, α-пиколин, хинальдин, 9-метилакридин в отличие, напр., от дибензила или толуола легко образуют КА. Появляющаяся в ИК-спектрах КА частота 3000 (или 2980) $см^{-1}$ приписывается вал. кол. С—Н. Образование КА обусловливает сильный батохромный сдвиг λ(макс.) электронных спектров. А. С.

10305. **Исследование комплексных соединений с ароматическими аминами. V. Ультрафиолетовые спектры поглощения комплексных соединений кадмия из ряда хроматов. VI. Спектры поглощения в видимой и ультрафиолетовой области комплексных соединений кадмия из ряда бихроматов. Генчев, Димов** (Изследвания върху комплексните съединения с ароматните амини. V. Абсорбционни ултравиолетови спектри на комплексните съединения на кадмия от реда на хроматите. VI. Абсорбционни спектри в ултравиолетовата и видимата област на комплексни съединения на кадмия от реда на бихроматите. Генчев Мл., Димов Г.), Изв. Хим. ин-т, Българ. АН, 1956, 4, 213—224, 225—232 (болг.; рез. русск., англ.)

V. Показано, что спектрально активной группой в ряде комплексных соединений кадмия с ароматич. аминами и калиевым хроматом и бихроматом является хроматный анион. Комплексные соединения, для которых принята структура одноядерных соединений, обладают близкими спектрами поглощения и схожи со стандартным спектром калиевого хромата. Одновременно с этим указаны и различия, характерные для каждого из рассмотренных соединений. Комплексные соединения *п*-толуидина и *п*-анизидина, для которых дана структура двуядерных соединений, показывают несравненно более широкую область поглощения и значительную перемену в форме остальной части кривой поглощения стандарта. Это истолковывается в пользу данной структуры соединений.

VI. Показано, что спектрально активной группой в комплексных соединениях кадмия с ароматич. аминами из ряда бихроматов является анион бихромата. Это одинаково относится к УФ- и видимой частям спектра. Установлено также большое различие в спектрах поглощения стандарта калиевого бихромата и комплексных соединений пиридина, с одной стороны, и комплексных соединений кадмия с ароматич. аминами, с другой. Это истолковывается в пользу принятой на основании других данных структуры последних комплексных соединений, напр., двуядерных. В видимой области спектра не получается спектров, характерных для отдельных соединений, за исключением соединения с *п*-анизидином. Часть IV см. РЖХим, 1957, 47669.

Резюме авторов

10306. **Ультрафиолетовые спектры поглощения некоторых нитро- и галогеннитродиолов. Урбанский, Собутка, Экштейн** (On ultraviolet absorption spectra of some nitro- and halogenonitrodiols. Urbański T., Sobótka W., Eckstein Z.), Bull. Acad. polon. sci., 1957, Cl. 3, 5, № 2, 209—212, XVIII (англ.; рез. русск.)

Исследованы спектры поглощения замещ. нитродиолов (I) общей ф-лы R—CH(OH)—CX(NO_2)—CH(OH)—R, где R—H, CH_3 *н*-C_3H_7, $(CH_3)_2CH—CH_2$; X—H, Cl, Br в спирт. р-ре. В спектрах I (X—H) наблюдается слабый максимум при 270—280 *мμ*, характерный для группы NO_2, причем длина R мало влияет на его интенсивность. В спектрах I (X—Cl) этот максимум по мере удлинения R возрастает по интенсивности, но хуже разрешается. На спектральных кривых I (X—Br) обнаружены лишь перегибы. Полученные данные согласуются с ранее опубликованными (РЖХим, 1956, 31674). 5-нитро-4,6-нонандиол синтезирован выдерживанием при комнатной т-ре в течение 2 недель смеси 1-нитро-2-пентанола, бутиральдегида и триэтиламина с последующей нейтр-цией р-ра разб. HCl и экстракцией эфиром, т. пл. 70°. 5-нитро-5-хлор-4,6-нонандиол получен аналогичным путем на основе 1-нитро-1-хлор-2-пентанола, т. пл. 96°.

О. Гайсинская

10307. **α-Арил-β-ароилпропионовые кислоты и продукты конденсации их с ароматическими альдегидами. Аллен, Дейвис, Стюарт, Ван-Аллан** (α-Aryl-β-aroylpropionic acids and their condensation products with aromatic aldehydes. Allen C. F. H., Davis T. J., Stewart D. W., VanAllan J. A.), Canad. J. Chem., 1956, 34, № 7, 926—930 (англ.)

Исследованы УФ- и ИК-спектры поглощения β-ароилпропионовых к-т (I) общей ф-лы RCH(COOH)CH_2COR′ (I; **Iа** R = R′ = C_6H_5; **Iб** R = C_6H_5, R′ = *n*-FC_6H_4, **Iв** R = C_6H_5, R′ = *n*-BrC_6H_4; **Iг** R = C_6H_5, R′ = мезитил; **Iд** R = метилендиоксифенил, R′ = *n*-ClC_6H_4; **Iе** R = H, R′=мезитил; **Iж** R=H, R′=*n*-ClC_6H_4; **Iз** R=H, R′=*n*-толил), метиловых эфиров (МЭ) **Iа, Iб, Iв, Iг**, а также **Iи** (R=C_6H_5, R′=*n*-толил) и **Iк** (R-метилендиоксифенил, R′=C_6H_5) и продуктов конденсации (ПК) I с ароматич. альдегидами. Найдено, что I и их МЭ в твердом виде и разб. р-рах имеют открытую цепь, за исключением МЭ **Iг**, которому приписана структура производного γ-бутиролактона. В противоположность прежним указаниям (Allen C. F. H. и др., Canad. J. Res., 1932, 6, 605; 1933, 8, 137; 1934, 11, 382) установлено, что все ПК имеют строение лактолов типа CO—CAr=CAr—C(OH)Ar—O (Ar — арил), за исключением **Iг**, которое рассматривается как свободная к-та с открытой цепью $C_6H_5CH(COOH)C(=CHC_6H_5)COC_6H_2(CH_3)_3$. Приведены λ(макс.), ε, некоторые кривые УФ-спектров и λ(макс.) ИК-спектров I и ПК.

А. Сергеев

10308. **Изучение таутомерии. V. Некоторые замечания о таутомерном равновесии, димеризации и ионизации хинонмоноксимов (нитрозофенолов). Схорс, Краэйевелд, Хавинга** (Studies on tautomerism. V. Some remarks on the tautomeric equilibrium, dimerization, and ionization of quinone monoximes (nitrosophenols). Schors A., Kraaijeveld A., Havinga E.), Recueil trav. chim., 1955, 74, № 10, 1243—1261 (англ.)

В связи с изучением таутомерии нитрозофенолов получены и рассмотрены УФ-спектры в разных р-рителях для нитрозобензола и следующих его производных: *n*-хлор-, *n*-бром, *n*-йод-, *n*-карбокси-, *n*- и *м*-карбэтокси-, 2-хлор-4-метокси-, 2,4,6-триметил-, 2,4-диэтокси-, а также для 3-хлор-4-нитрозофенола (**I**), 3-хлор-4-нитрозоанизола, 3-хлорхинон-4-оксима, 4-моноксима бензохинона (*n*-нитрозофенола) (**II**), моноксима 1,4-нафтохинона (**III**), моноксима 9,10-антрахинона. Для большинства нитробензолов наблюдается максимум поглощения в УФ-спектре при 750 *мμ* (со средним значением экстинкции ~45), обусловленный C—N=O-группой; проведено теоретич. рассмотрение полученных спектральных данных. Показано, что **I** в р-рах присутствует в виде хиноидной формы и небольших кол-в бензоидной. При сопоставлении спектров **II**, его метилового эфира и *n*-нитрозоанизола показано, что содержание нитрозофенольной формы **II** в воде незначительно, в метаноле ~20% и в ацетоне 30%. **III** и **IV** в р-ре нейтр. органич. р-рителей находятся почти исключительно в хиноидной форме (УФ-спектры соответствующих хиноноксимов подобны их метиловым

эфирам). С помощью спектров и хим. данных обнаружена быстрая этерификация II в метаноле, подкисленном слабой к-той. Ч. IV см. РЖХим, 1955, 51893. Е. П.

10309. Пространственные влияния и мезомерия. XV. Сравнительные исследования ультрафиолетовых спектров, молекулярной рефракции, основности и скоростей реакции производных нитробензола. XVI. Сравнительные исследования ультрафиолетовых спектров, молекулярной рефракции, скоростей реакции и основности ароматических аминов. Вепстер (Steric effects on mesomerism. XV. Camparative investigations involving ultra-violet absorption spectra, molecular refractions, basic strengths, and rates of reaction of derivatives of nitrobenzene. XVI. Comparative investigations involving ultra-violet absorption spectra, molecular refractions, rates of reaction, and basic strengths of aromatic amines. Wepster B. M.), Recueil trav. chim., 1957, 76, № 4, 335—356; 357—389 (англ.)

XV. Исследована связь между стерич. препятствиями мезомерии и: а) УФ-спектрами поглощения (СП) и мол. рефракцией (*MR*) нитробензола (I) и его алкилпроизводных (II): 2-CH_3-, 2,3-, 2,5- и 2,6-$(CH_3)_2$-, 2-C_2H_5-, 2,4,6-$(CH_3)_3$-, 2,3,5,6-$(CH_3)_4$, 2-*изо*-C_3H_7- (IIа), 2,4,6-$(C_3H_7)_3$-, 2-*трет*-C_4H_9 и 2,5-(*трет*-$C_4H_9)_2$-; б) УФ-СП и основностью *п*-нитроанилина (III) и его алкилпроизводных (IV): 2-CH_3- (IVа), 2,3-, 2,5- и 2,6-$(CH_3)_2$- (IVб), 2,3-тетраметилен-, 2,3,5,6-$(CH_3)_2$- и 2-*трет*-C_4H_9- (IVв); в) УФ-СП и константой деацетилирования ацетильных производных III (V) и IV (VI). Заместители в II—VI выбраны так, чтобы стерич. препятствия сказывались исключительно на эффекте сопряжения NO_2-группы и остальной части молекулы. Приведены λмакс. и ε УФ-СП I—VI, некоторые кривые СП, *MR* I—II, pK_a III—IV и lg *K* V—VI. Найдены следующие линейные соотношения: а) для I—II $\varepsilon = -48{,}000+8{,}600\ \Delta MR_D$ (ε для $\lambda \sim 250$ *мμ*; ΔMR_D разность *MR* в-ва и соответствующего углеводоро б) для III—IV ($\varepsilon = -16{,}100+9{,}150\ \Delta pK$ (ε для $\lambda \sim 380$ *мμ* в сп.; ΔpK_a — разность pK_a в-ва и соответствующего алкиланилина) и $\varepsilon = -14{,}400 + 8{,}050\ \Delta pK_a$ (ε в водн. р-ре), откуда сделан вывод, что ε пропорциональна энергии сопряжения; в) как следствие а и б $\Delta pK_a = 3{,}48 - 0{,}565\ \Delta\lg k$ ($\Delta \lg k$ — разность lg *k* деацилирования VI и V). Эти данные показывают, что относительное снижение мезомерного влияния на каждое из указанных свойств приблизительно одинаково. Нелинейная зависимость между ε I—II и ε соответствующих им III—IV истолкована как результат уменьшения угла поворота NO_2-группы относительно плоскости молекулы при введении NH_2-группы в *п*-положение. На примере 2,6-диметил-(VII); 2,4,6-триметил- и 2,3,5,6-тетраметилцианбензолов (VIII) и некоторых других в-в подтверждено, что указанные явления обусловлены стерич., а не иными факторами, причем по своему влиянию заместители располагаются в следующем порядке: H ≪ 2-CH_3 < 2-C_2H_5 < 2,3-$(CH_3)_2$; 2-*изо*-C_3H_7 ≪ 2-*трет*-C_4H_9; 2,6-$(CH_3)_2$ < 2,6-(*изо*-$C_3H_7)_2$ < 2,3,5,6-$(CH_3)_4$. 2,4-динитроизопропилбензол (IX) получен нитрованием изопропилбензола, выход 69%, т. кип. 169—171°/11 *мм*, $n^{25}D$ 1,5528. Частичное восстановление IX привело к 2-нитро-4-амино-*изо*-пропилбензолу (X), выход 53%, т. пл. 51,5—52,5° (из водн. сп.). Дезаминированием X получен IIа, выход 62%, т. пл. —9,5° (из абс. сп.), т. кип. 125°/25 *мм*, d_4^{25} 1,0806, $n^{25}D$ 1,5218. VII синтезирован р-цией Зандмайера из 2,6-диметиланилина, т. пл. 90—91° (из сп.). VIII получен разложением комплекса бромдурола с пиридином и $Cu_2(CN)_2$ (220°, 5 час.), с последующим действием 20%-ным р-ром NaCN, выход 76%, т. пл. 74,5—75,5° (из 60%-ного сп.).

XVI. Проведено аналогичное исследование а) анилина (XI) и его алкилпроизводных (XII): 2-, 3- и 4-CH_3-, 2,3-, 2,4- 2,5-, 2,6- и 3,5-$(CH_3)_2$-, 2-C_2H_5, 2-*изо*-C_3H_7-(XIIа), 2,4,6-$(CH_3)_3$-, 2,3,5,6-$(CH_3)_4$-, 2,4,6-(*изо*-$C_3H_7)_3$- (XIIб), 2-(XIIв) и 4-*трет*-C_4H_9, 2-*н*-C_4H_9; б) $C_6H_5N(CH_3)_2$ и его алкилпроизводных (XIII): 2-, 3- и 4-CH_3-, 2,3-, 2,5- и 2,6-$(CH_3)_2$- (XIIIа), 2-C_2H_5- (XIIIб), 2-*изо*-C_3H_7-(XIIIв), 2,3,5,6-$(CH_3)_4$- (XIIIг), 2,4,6-(*изо*-$C_3H_7)_3$- (XIIIд) и 2-*трет*-C_4H_9- (XIIIе); в) $C_6H_5NHCH_3$ и его алкилпроизводных (XIV): 2-, 3- и 4-CH_3-, 2,6-$(CH_3)_2$-, 2,4,6-$(CH_3)_4$- (XIVа) и 2-*трет*-C_4H_9-(XIVб); г) III и IVб; д) *п*-$NO_2C_6H_4N(CH_3)_2$ и его 2-CH_3- (XVа), 2,6-$(CH_3)_2$- (XVб) и 2-*трет*-C_4H_9- (XVв) производных; е) *п*-$C_2H_5OCOC_6H_4NH_2$ и его 2,6-$(CH_3)_2$-производного; ж) *п*-$C_2H_5OCOC_6H_4N(CH_3)_2$ (XVI) и его 2-CH_3- (XVIа) и 2,6-$(CH_3)_2$-производных (XVIб). Заместители выбраны так, чтобы возможные стерич. затруднения сказывались только на сопряжении NH_2-группы и остальной части молекулы. Приведены *MR* и ε (для некоторой определенной λ в каждом ряду) XI—XIV и XVI, pK_a XI—XIV, lg *k* XVI, XVIа и XVIб, λ(макс.) и некоторые кривые СП. У XI—XII заметных стерич. препятствий мезомерии не наблюдается, ввиду чего сравнительно низкая основность 2-алкиланилинов объяснена стерич. препятствиями сольватации. Для XIII, у которых обнаружено стерич. торможение сопряжения, найдена линейная зависимость: $\varepsilon = -120{,}300 + 9{,}270\ \Delta MR_D$; для XVI, XVIа, XVIб также найдены линейные соотношения между ε и ΔMR_D и между ε $\Delta\lg k$ (*k* — константа омыления). Аномально низкая основность *о*-алкилдиметиланилинов также объяснена стерич. препятствием сольватации. По своему влиянию *о*-алкильные заместители в XIII располагаются следующим образом: H ≪ 2-CH_3; 2,3-$(CH_3)_2$ < 2-C_2H_5 < 2-*изо*-C_3H_7 < 2,6-$(CH_3)_2$; 2,3,5,6-$(CH_3)_4$ < 2-*трет*-C_4H_9. XIIа синтезирован каталитич. восстановлением IIа в сп. (50°, 1 *ат*, скелетный Ni), очищен через хлоргидрат (ХГ), т. кип. 103,5°/13 *мм*, d_4^{25} 0,9620, $n^{25}D$ 1,5468. XIIб получен аналогично из соответствующего нитросоединения, т. кип. 151°/16 *мм*, d_4^{25} 0,9107, $n^{25}D$ 1,5172. XIIв получен описанным ранее способом (Rec. trav. chim., 1952, 71, 521) и очищен следующим образом: прибавлением р-ра 93 *г* моногидрата β-нафталинсульфоновой к-ты (XVII, к-та) в 1 *л* воды к р-ру 55 *г* неочищ. XIIв в 200 *мл* ацетона осажден нафталинсульфонат XIIв, из которого выделен XIIв, т. кип. 119°/21 *мм*, d_4^{25} 0,9572, $n^{25}D$ 1,5430. XIII синтезированы метилированием $(CH_3)_2SO_4$ соответствующих XII ранее описанным способом (van Duin, Rec. trav. chim., 1932, 51, 879). Перечисляются в-во, т-ра кипения в °С/*мм*, рт. ст. d_4^{25}, $n^{25}D$, (т-ра плавления р-рителя): XIIIа 88/20, 0,9091, 1,5118, —; XIIIб, 94/25, 0,9138, 1,5153; —; XIIIв 98/23, 0,9002, 1,5065, —; XIIIг; —, —, —, 52—53 (из водн. CH_3OH); XIIIд, —, —, —, 97,5—98,5 (из сп.); XIIIе, 104/20, 0,9015, 1,5020, —. XIVа получен через нитрозосоединение, очищен перекристаллизацией ХГ из хлороформа:, т. кип. 108°/19 *мм*, d_4^{25} 0,9350, $n^{25}D$ 1,5290. XIVб синтезирован двумя путями: а) кипячением XIIв с 2 объем. 85%-ной HCOOH (3 часа) получен 2-*трет*-бутилформанилид (XVIII), выход 94%, т. пл. 73—74° (из бзл. + петр. эф.), который р-цией с $LiAlH_4$ превращен в XIVб; б) р-цией 14 *г* XIIв и 14 *г* CH_3J в 10 *мл* CH_3OH (кипячение 90 мин.), с последующим отделением побочно образующегося XIIIе в виде пикрата, т. пл. 170—172° (разл; из сп.), и очисткой через соль XVII; т. кип 126°/26 *мм*, d_4^{25} 0,9433, $n^{25}D$ 1,5400. 2-*трет*-бутил-N-метилацетанилид (XIX) получен: а) р-цией 1,15 *г* Na и 6 *г* 2-*трет*-бутилацетанилида в 30 *мл* ксилола (60°, ~ 2 часа), с последующим действием 12,5 *г* CH_3J (60—100°), выход 64%, т. кип. 162—166/20 *мм*, т. пл. 30—32°; б) ацетилированием XIVб. 2-*трет*-бутил-N-метилформанилид получен

аналогично **XIX** метилированием **XVIII**, выход 75%, $n^{20}D$ 1,5294. **XVa** синтезирован р-цией 4,56 *г* **IVa** и 60 *мл* $(CH_3)_2SO_4$ (120°, 7 час.), выход 90%, т. пл. 45,6—46° (из 80%-ного сп.). Аналогично получены XVб (из **IVб**), выход 66%, т. пл. 67—68° (из сп.) и **XVв** (из IVв), выход 90%, т. пл. 81,5—82 (из сп.). **XVI** получен кипячением 4-$(CH_3)_2NC_6H_4COOH$ в абс. спирте, насыщ. HCl (4 час.), выход 55%, т. пл. 63—64° (из воды). **XVIa** синтезирован следующим образом: одновременным восстановлением и метилированием 3-метил-4-нитробензойной к-ты в CH_3OH(H_2, Pd/C, 40 *ат*, ~ 20°) получена 3-метил-4-диметиламинобензойная к-та, выход 56%, т. пл. 131—132°, этерификацией которой аналогично **XVI** получен **XVIa**, выход 76%, т. кип. 160—161°/15 *мм*, d_4^{25} 1,0421, $n^{25}D$ 1,5420. **XVIб** синтезирован аналогично **XVIa**: из 3,5-диметил-4-нитробензойной к-ты получена 3,5-диметил-4-диметиламинобензойная к-та, выход 77%, т. пл. 192—193° (из петр. эф.); ее этерификация привела к **XVIб**, выход 81%, т. кип. 156—156,5°/10 *мм*, d_4^{25}1,0192, $n^{25}D$ 1,5242, т. пл. 16,5—17,5°. Часть XIV см. РЖХим, 1957, 10865. А. Сергеев

10310. **Интенсивности в неорганических комплексах.** **Лир, Бальхаузен** (Intensities in inorganic complexes. Liehr Andrew D., Ballhausen C. J.), Phys. Rev., 1957, 106, № 6, 1161—1163 (англ.)

В октаэдрич. координационных комплексах чисто электронные переходы $d^n \to d^n$ запрещены, но отличны от нуля силы осцилляторов f для переходов d^n, $v_k \to d^n$, $v_k \pm 1$, и сила осциллятора $f\ (d^n \to d^n)$ равна сумме величин f, распределенной по всем k и v_k. Эта сумма выражается через силы осцилляторов переходов $d \to p$ и через матричные элементы возмущения γ оператора Гамильтона H', содержащие волновые функции конфигураций d^n и $d^{n-1}p$. Для вычисления величин γ оператор H' выражается последовательно через смещения ядер, колебательные координаты симметрии и нормальные координаты. Лиганды комплекса рассматриваются как колеблющиеся точечные массы и заряды, в поле которых определяется потенциальная энергия электронов. Вычисления выполнены для $Ti(H_2O)_6^{3+}$ и $Cu(H_2O)_6^{2+}$. Хорошее совпадение величин $f_{H \to v}$ с экспериментом подтверждает гипотезу о том, что интенсивности видимых полос поглощения обусловлены электронноколебательными взаимодействиями. М. Ковнер

10311. **Деформационные колебания остова и формы молекул типа *н*-пентана.** **Хаяси** (*n*-ペンタン型分子の骨格變角振動と分子形. 林通郎), 日本化学雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 2, 222—228 (японск.)

Вычислены частоты деф. кол. остова молекул $(CH_3CH_2)_2S$, $(CH_3CH_2)_2CH_2$, $(CH_3CH_2)_2O$, $(BrCH_2)_2CH_2$, $(ClCH_2)_2CH_2$, $(ClCH_2)_2O$ четырех поворотных изомерных форм: типа «кресла», типа «ванны», Г-образной и плоской. В равновесной конфигурации углы между плоскостями различных связей равны нулю или ±60°. При расчете в динамич. матрице учитывались все недиагональные силовые константы остова. Обсуждаются особенности спектров молекул, зависящие от типа изомера, и влияние дипольного взаимодействия связей на форму молекулы. Произведено сравнение вычисленных спектров со спектрами комб. расс. соответствующих молекул. Е. Никитин

10312. **Инфракрасное излучение высокочастотного разряда в CO_2.** **Коэн, Лоу, Хампсон** (Infrared emission from highfrequency descharges in CO_2. Cohen David, Lowe Robert, Hampson John), J. Appl. Phys., 1957, 28, № 6, 737—741 (англ.)

Исследовалось ИК-излучение ВЧ-разряда в чистом CO_2 и в смесях CO_2 с N_2O и парами Hg в диапазоне давлений 1—100 *мм* рт. ст. Приемниками излучения служили термопара и серно-свинцовые и свинцово-теллуровые фотосопротивления. ВЧ-разряд (10 *Мгц*) создавался в цилиндрич. сосуде с внешними электродами и сапфировым окном. Определены зависимости интенсивности излучения полос CO_2 4,3 и 2,7 μ, выделяемых светофильтрами, от давления газа и от величины мощности ВЧ-колебаний. Установлено, что после окончания ВЧ-импульса интенсивность ИК-излучения уменьшается по экспоненциальному закону. Полученные данные позволяют считать, что в указанных выше условиях ВЧ-разряд является чисто тепловым источником излучения. А. Старик

10313. **Двойные переходы в инфракрасном спектре твердого водорода.** **Гаш, Хэр, Аллин, Уэлш** (Double transitions in the infrared spectrum of solid hydrogen. Gush H. P., Hare W. F. J., Allin Elizabeth J., Welsh H. L.), Phys. Rev., 1957, 106, № 5, 1101—1102 (англ.)

Исследован ИК-спектр поглощения твердого водорода в области основной колебательной частоты (4100—5100 $см^{-1}$). Поглощение вызвано появлением квадрупольных моментов, индуцированных межмолекулярными силами. Найденные полосы отождествлены в хорошем согласии с расчетом. Показано, что наиболее интенсивны линии, принадлежащие двойным переходам, соответствующим сочетанию колебательного перехода одной молекулы с вращательным переходом в основном колебательном состоянии соседней молекулы. Спектр сопоставлен с данными для сжатого газа и жидкого водорода, и показано, что наблюдаемое явление может быть наиболее уверенно интерпретировано в случае твердой фазы благодаря бóльшей резкости линий. Л. Кисловский

10314. **Инфракрасный спектр твердой закиси азота.** **Даус** (Infrared spectrum of solid nitrous oxide. Dows David A.), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 4, 745—747 (англ.)

Исследован ИК-спектр поглощения твердой N_2O (I) при т-ре 80° K. Большинство наблюдаемых полос немного отличается по положению или интенсивности от полос в газе. Обнаружено несколько полос, обусловленных присутствием изотопных молекул $N_2^{14}O^{18}$, $N^{15}N^{14}O^{16}$ и $N^{14}N^{15}O^{16}$. В отличие от спектра твердого CO_2 в спектре I не наблюдается расщепления, обусловленного взаимодействием молекул в элементарной ячейке. Полоса ν_3 по сравнению с CO_2 значительно шире (15 вместо 7 $см^{-1}$), что объясняется комбинациями чисто колебательного перехода с трансляционными колебаниями кристаллич. решетки. Наблюдают также полосы, возникающие вследствие комбинаций I с торзионными колебаниями решетки кристалла (80 и 91 $см^{-1}$). В. Алексанян

10315. **Инфракрасный спектр $N^{15}O_2$ и силовые постоянные NO_2.** **Уэстон** (Infrared spectrum of $N^{15}O_2$ and force constants of NO_2. Weston Ralph E., Jr), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 5, 1248—1251 (англ.)

Исследован ИК-спектр $N^{14}O_2$ (I) и $N^{15}O_2$ (II). Наблюдались колебательные полосы ν_2 (a_1), ν_3 (b_1) и $\nu_1 + \nu_3$ (b_1). Частота ν_1 (a_1) вычислялась из $\nu_1 + \nu_3$ и ν_3 с учетом ангармоничности. Найдено (в $см^{-1}$): для I $\nu_1 = 1324 \pm 3$; $\nu_2 = 749{,}9 \pm 0{,}5$; $\nu_3 = 1615 \pm 2$; для II $\nu_1 = 1312 \pm 3$; $\nu_2 = 739{,}7 \pm 0{,}5$; $\nu_3 = 1578 \pm 2$. Секулярное ур-ние решалось для вычисленных с учетом ангармоничности частот нулевого порядка. Силовые постоянные (в *мдн*/Å): $f_d = 10{,}40 \pm 0{,}50$; $f_\alpha/d^2 = 1{,}29 \pm 0{,}8$; $f_{dd} = 1{,}45 \pm 0{,}50$; $f_{d\alpha}/d = 0{,}098 \pm 0{,}180$. Т.Б.

10316. **О характере связей S—O.** **Зимон, Кригсман** (Über den Charakter der SO-Bindung. Simon Arthur, Kriegsmann Heinrich), Wiss. Z. Techn. Hochschule Dresden, 1956—1957, 6, № 3, 405—415 (нем.)

См. РЖХим, 1957, 43746.

10317. Использование частично ориентированных образцов и неполяризованного излучения при анализе инфракрасных спектров поглощения *п*-дихлорбензола. Круз (Use of partially orientated samples and unpolarized radiation in the analysis of infrared absorption spectra of *p*-dichlorobenzene. Kruse K. M. M.), J. Chem. Phys., 1956, 25, № 3, 591—592 (англ.)

Измерены интенсивности полос в ИК-спектре двух образцов различно ориентированных кристаллич. пленок *п*-дихлорбензола (I). Полученные результаты и аналогичные данные Стюарта (РЖХим, 1956, 31688) сопоставлены с поляризационными измерениями автора и сделан вывод, что последние являются более надежными при анализе спектра. Отнесение ИК-спектра *п*-дихлорбензола, выполненное на основании оценки отношения коэф. экстинкции Σ_1/Σ_2, в обеих работах отличается только в отношении полос 1218 и 1122 $см^{-1}$. В работе Стюарта они отнесены к колебаниям типа B_{3u}, в настоящей работе — к B_1 .

Ю. Егоров

10318. Колебательный спектр и силовые постоянные дибортетрахлорида. Манн, Фано (Vibrational spectrum and force constants of diboron tetrachloride. Mann D. E., Fano Lilla), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 6, 1665—1670 (англ.)

Проанализирован ИК-спектр газообразного и спектр комб. расс. жидкого B_2Cl_4. Сопоставление возможной симметрии V_d и V_h с наблюдаемыми приводит к V_d, что соответствует электронографич. данным. Основные частоты: (a_1) 1131, 401, 225; (b_2) 730, 291 и (e) 917, 617, 180 $см^{-1}$. Составлены координаты симметрии и ф-лы для кинематич. коэф. Для расчета частот использована система силовых постоянных Юри—Брэдли, уточненная по методу наименьших квадратов (*мдн* / А): B — B 2,63; B — Cl 2,19; H_{ClCl} 0,22; H_{BCl} 0,09; F_{ClCl} 0,34; F_{BCl} 0,68; H 0,23; h=0. Постоянная C, отражающая отталкивание атомов Cl в *цис*-положении, равна 0. Потенциальный барьер внутреннего вращения вокруг связи B—B оценивается в 1700 ± 600 *кал/моль*.

М. Ковнер

10319. Колебания группы C≡N в кристалле ферроцианида калия. Бонино (Ricerche sulle oscillazioni, «riferibili ai gruppi C≡N» nel ferrocanuro di potassio cristallino. Bonino G. B.), Atti Accad. naz. Lincei. Rend. Cl. sci. fis., mat. e natur., 1956, 20, № 4, 418—426 (итал.)

Классифицируются колебания групп C≡N в $Fe(CN)_6^{4-}$ в кристалле ферроцианида калия (I). В водн. р-ре I колебания C≡N отнесены к следующим представлениям группы $O_h: A_{1g}, E_g$ и F_{1u}. Им соответствуют поляризованная линия в спектре комб. расс. 2080 *см*, деполяризованная 2048 $см^{-1}$ и полоса 2041 $см^{-1}$ в ИК-спектре. Пространственная группа симметрии кристалла I для моноклинной системы C_{2h}, для тетрагональной C_{4h}. Группа симметрии поля, действующего на ион, совпадает с общей подгруппой группы симметрии свободного иона O_h и пространственной группой кристалла. Для моноклинной системы симметрия действующего поля C_i, для тетрагон. S_4. В этих полях 33 колебания свободного иона $Fe(CN)_6^{4-}$ расщепляются следующим образом: для моноклинной системы $2A_{1g} \to 2A_g$; $2E_g \to 4A_g$; $F_{1g} \to 3A_g$; $4F_{1u} \to 12A_u$; $2F_{2g} \to 6A_g$; $2F_{2u} \to 6A_u$; для тетрагональной $2A_g \to 2A$; $2E_g \to 2B + 2A$; $F_{1g} \to E + A$; $4F_{1u} \to 4B + 4E$; $2F_{2g} \to 2B + 2E$; $2F_{2u} \to 2E + 2A$. При этом полосы 2044 — 2055 $см^{-1}$ и 2026 — 2031 $см^{-1}$ иона в кристалле, возникающие из полосы 2041 $см^{-1}$ свободного иона, приписываются колебаниям типа A_u моноклинной системы или типа $B + E$ тетрагональной системы. Слабые полосы в области частот вал. кол. C≡N отнесены к составным, получающимся суммированием частот колебаний C≡N и частоты 55 $см^{-1}$ гипотетич. колебания решетки.

Е. Никитина

10320. Инфракрасные спектры поглощения кристаллов и водного раствора кобальтицианида калия. Бонино, Фаббри (Sullo spettro ultrarosso di assorbimento del cobalticianuro di potassio allo stato cristallino ed in soluzione acquosa. Bonino Battista, Fabbri Gian Franco), Rend. Cl. sci. fis., mat. e natur., 1956, 21, № 5, 246—252 (итал.)

Получены ИК-спектры поглощения $K_3Co(CN)_6$ (I) в водн. р-ре и в кристаллич. состоянии. Кристалл I относится к монокл. системе с двумя молекулами в элементарной ячейке и обладает пространственной группой симметрии C_{2h}^5. Обнаружены 2 области сильного поглощения. Область 400—600 $см^{-1}$ интерпретируется как область вал. кол. связи Co—C. В области вал. кол. групп CN наблюдаются полосы 2088, 2090, 2103, 2106 и 2129 $см^{-1}$. Полоса 2129 $см^{-1}$, по-видимому, дублетна. Соответствующие 6 колебаний возникают при взаимодействии двух соседних ионов $Co(CN)_6^{3-}$ в поле симметрии C_{2h}^5.

Е. Никитина

10321. Исследование полос деформационных колебаний OH и OD в спектрах некоторых спиртов. Маклу, Анри (Étude des bandes OH et OD de déformation de quelques alcools. Maclou Monique, Henry Lucien), C. r. Acad. sci., 1957, 244, № 11, 1494—1496 (франц.)

Определены следующие частоты деф. кол. OH ($см^{-1}$): метанол 1419, 1119; этанол 1419, 1330, 1092; изопропанол 1411, 1312, 1110; третичный бутанол 1382, 1200. Появление 3-ей полосы поглощения в этаноле и изопропаноле объясняется присутствием двух поворотных изомеров, образующихся вследствие вращения группы OH вокруг связи C — O. В р-рах CS_2 и CCl_4 наблюдаются колебания только свободных групп OH ($см^{-1}$): метанол 1333, 1073; этанол 1249, 1031; изопропанол 1253, 1071; третичный бутанол 1330, 1145. Ряд полос поглощения исследованных спиртов интерпретирован как обертоны и составные тона. В дейтерированных спиртах наблюдающееся смещение частот не совпадает с ожидаемым ($см^{-1}$; первое значение относится к колебаниям ассоциированных, а второе — к колебаниям неассоциированных молекул спиртов): D-метанол 940, 865; D-этанол 965,5, ~ 875; D-изопропанол 985, 886; третичный D-бутанол 956, 879. Возможно, что частота 1333 $см^{-1}$ является комбинацией частоты 1073 $см^{-1}$ и вращательной частоты OH вокруг связи C—O 260 $см^{-1}$.

Е. Покровский

10322. Валентные частоты OH некоторых новых спиртов. Анет, Бейвин (The OH stretching frequencies of some new alcohols. Anet F. A. L., Bavin P. M. G.), Canad. J. Chem., 1956, 34, № 12, 1756—1759 (англ.)

Исследовано положение ИК-полос поглощения вал. кол. OH следующих первичных, вторичных и третичных спиртов: 2-(9-метил-9-флуоренил)-пропан-2-ола (I), 2-(9-алкил-9-флуоренил)-3-этан-2-ола (II), 1-фенил- 1-окси-2- (циклогексен-1′- ил)- циклогексана (III), 1-(*п*-толил)-2-циклогексилциклогексанол (IV), 9-алкил-9-оксиметилфлуорен (V) и 9-метил-9-оксиметилксантен (VI). В первичных спиртах от метилового до додецилового ν = 3636 $см^{-1}$, во вторичных (изопропанол и *s*-бутанол) ν = 3623 $см^{-1}$ и в третичных (бутанол и пентанол) ν = 3615 и 3616 $см^{-1}$ соответственно. I имеет полосу 3615 $см^{-1}$, характерную для третичного спирта, а у третичного бутилкарбинола частота смещена к 3628 $см^{-1}$, что объясняется стерич. затруднениями, вызванными бутильными

группами, которые ослабляют связь CO и усиливают связь OH. II имеет частоты, характерные для простых вторичных спиртов (R = метил и бутил). У третичных спиртов полоса OH имеет значение 3545 *см*$^{-1}$ (для R = фенил, *n*-толил, *n*-фторфенил, *o*-толил), что объясняется близостью OH-группы к этиленовым π-электронам. Спирты **V** существуют в виде двух поворотных изомеров, когда OH-связь лежит

I R = CH_3, $R^1 = C(CH_3)_2OH$;
II R = алкил, $R^1 = CH(CH_3)OH$;
III R = циклогексен - 1 - ил, R^1 = H;
IV R = циклогексил, $R^1 = CH_3$;
V R = алкил, $R^1 = CH_2OH$.

параллельно одной из связей бензольного кольца (*b*) или направлена в сторону от бензольного кольца (*a*). В первом случае взаимодействие с ароматич. π-электронами ослабляет OH-связь как в **III**. При R = метил, этил и бензил спирты **V** существуют в форме *a*, третичные бутиловые и амиловые спирты — в форме *b*, а третичный изопропиловый спирт содержит равные кол-ва *a*- и *b*-форм. Для этих спиртов наблюдается зависимость интенсивности полос поглощения от т-ры. В спирте **VI** ν = 3597 *см*$^{-1}$, что объясняется слабой межмолекулярной водородной связью с кислородом эфирной группы. Спирты исследовались в р-рах CS_2 при конц-иях 0,001—0,01 н. Е. Покровский

10323. **Идентификация алкилтиогрупп с помощью инфракрасных спектров. Минифи, Олфорд, Скотт** (Indentification of alkylthio groups by infrared spectroscopy. Menefee Andrew, Alford Dorman O., Scott C. B.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 7, 792—795 (англ.)

С целью интерпретации ИК-спектров тиофосфорной к-ты получены спектры большого числа меркаптанов, сульфидов, дисульфидов, ди- и триалкилтетратиофосфорной и триалкилтритиофосфористой к-т в области 2—25 μ и найдены характеристич. полосы поглощения для групп: $—S—CH_3$, $—S—C_2H_5$, —S-*н*-C_3H_7, —S-*изо*-C_3H_7 и —S-*н*-C_4H_9. Произведено отнесение ряда полос поглощения к колебаниям отдельных связей: ~14,6 μ — вал. кол. P=S, широкая полоса в области 19 μ — вал. кол. P—S, ~14,2 μ — вал. кол. C—S в метилтиогруппе, ~15,6 и ~16,4 μ — вал. кол. C—S в этилтио- и изопропилтиогруппах соответственно. Приведены спектры нескольких эфиров тиофосфорной к-ты и эфира тиофосфористой к-ты.

Б. Головнер

10324. **Смещения инфракрасных частот и взаимодействие амидных групп. Каннон** (Infrared frequency shifts and amide group interactions. Cannon C. G.), J. Chem. Phys., 1956, 24, № 2, 491—492 (англ.)

Рассматривается вопрос о различии частот вал. кол. C=O в α- и β-формах полипептидов. В отличие от Кримма (РЖХим, 1956, 35022), объясняющего это различие образованием водородной связи, автор полагает, что главной причиной его является диполь-дипольное взаимодействие групп CONH в цепях. В пользу данного объяснения говорит отсутствие корреляции между частотой C=O и расстоянием O...N, отсутствие смещения частоты NH при переходе α→→β, бо́льшее смещение частоты C=O по сравнению с частотой NH (при ассоциации амидов), наконец, максим. значение смещения C=O в тех случаях, когда диполи OCN колинеарен, тогда как водородная связь при этом расположении должна была бы обладать наименьшей прочностью и, следовательно, ее влияние на частоту C=O было бы минимальным.

В. Алексанян

10325. **Инфракрасные спектры органических азидов. Либер, Рао, Чжао, Гофман** (Infrared spectra of organic azides. Lieber Eugene, Rao C. N. Ramachandra, Chao T. S., Hoffman C. W. W.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 6, 916—918 (англ.)

С целью определения частоты асимметричного колебания группы N_3 изучены ИК-спектры ряда органич. азидов RN_3, где R — *н*-бутил, *н*-децил, бензил, циклопентил, фенил, *n*-толил, *n*-бромфенил, *n*-нитрофенил, *м*-хлорфенил и *o*-хлорфенил. С данным колебанием связано интенсивное поглощение в области 21..—2083 *см*$^{-1}$. Г. Батюков

10326. **Инфракрасные спектры N-оксидов некоторых нитрилов. Калифано, Мочча, Скарпати, Сперони** (Infrared spectra of some nitriloxides. Califano S., Moccia R., Scarpati R., Speroni G.), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 6, 1777—1778 (англ.)

Изучены ИК-спектры в области 600—3200 *см*$^{-1}$ 2,4,6-триметилбензонитрила, 2,3,5,6-тетраметилбензонитрила, 4-хлорбензонитрила и соответствующих N-оксидов в р-ре CCl_4, CS_2 и в виде прессованных дисков с KBr. Спектры N-оксидов показывают 2 полосы 2300 и 1350 *см*$^{-1}$. Первая, соответствующая полосе ~ 2200 *см*$^{-1}$ в спектрах ароматич. нитрилов, отнесена к вал. кол. C≡N. Вторая, отсутствующая в спектрах нитрилов,— к вал. колебанию N→O. Б. Головнер

10327. **Диметилгидразоны алифатических, ароматических и гетероциклических альдегидов и их инфракрасные спектры поглощения. Уайли, Слеймейкер, Краус** (Dimethylhydrazones of aliphatic, aromatic, and heterocyclic aldehydes and their infrared absorption characteristics. Wiley Richard H., Slaymaker Stephen C., Kraus Harold) J. Organ. Chem., 1957, 22, № 2, 204—207 (англ.)

Синтезированы 37 диметилгидразонов алифатич., ароматич. и гетероциклич. альдегидов и получены ИК-спектры их р-ров в CCl_4, $CHCl_3$ и прессованных с KBr. Спектры всех исследованных соединений содержат интенсивные полосы в области 1640—1590 *см*$^{-1}$ ν(C = N), 1471—1450 *см*$^{-1}$ (δ CH) и 2941—2778 *см*$^{-1}$ (ν CH), а также полосы 1282, 1136 и 870—905 *см*$^{-1}$ (δ CH и ν N—N). Наиболее интенсивная полоса находится в области 1066—963 *см*$^{-1}$. Сдвиг этой полосы в спектрах диметилгидразонов ароматич. и пиридиновых альдегидов пропорционален коэф. Гамметта σ. Р. Васильев

10328. **Сопоставление инфракрасных спектров некоторых пиридинов. Кук, Черч** (Correlations of the infrared spectra of some pyridines. Cook G. L., Church F. M.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 4, 458—462 (англ.)

Получены ИК-спектры в области 5—15 μ пиридина и его 33 производных: 2-, 3- и 4-монозамещенные, ди- и тризамещенные пиридины. Были исследованы спектры следующих замещ. пиридинов: группа I: метил-2-пиридин, этил-2-пиридин, *н*-пентил-2-пиридин, гексил-2-пиридин, (5-нонил)-2-пиридин и бензил-2-пиридин; группа II: метил-3-пиридин, (3-пиридил)-1-метил-4-аминобутан (дигидрометаникотин), (3-пиридил)-1-метил-4-аминобутен-1 (метаникотин), (метил-1-пиролидил-2)-3-пиридин (никотин), (метил-1-пиррил-2)-3-пиридин (никотирин) и (пирролидил-2)-3-пиридин (норникотин); группа III: метил-4-пиридин, этил-4-пиридин, *н*-пропил-4-пиридин, изопропил-4-пиридин, пентил-4-пиридин, (нонил-5)-4-пиридин и бензил-4-пиридин; группа IV: диметил-2,3-пиридин, диметил-2,4-пиридин, диметил-2,5-пиридин, диметил-

2,6-пиридин, диметил-3,4-пиридин метил-2-этил-5-пиридин, метил-2-этил-4-пиридин, этил-3-метил-4-пиридин и метил-2-этил-6-пиридин; группа V: триметил-2,3,6-пиридин, триметил-2,4,6-пиридин, триметил-2,4,5-пиридин, диметил-2,4-этил-6-пиридин и диметил-2,6-этил-4-пиридин. Все алкилпиридины имеют полосы поглощения 1600, 1570 и 1000 *см*$^{-1}$; в спектрах алкил-3-пиридинов и диалкил-2,5-пиридинов последняя полоса смещена к 1021—1034 *см*$^{-1}$. В спектрах всех алкилпиридинов также имеются полосы в областях 1280—1330 *см*$^{-1}$ и 1222—1253 *см*$^{-1}$. Для группы III характерно присутствие полос в области 1067—1072 *см*$^{-1}$, для группы I 1050 и 1146—1152 *см*$^{-1}$ и для группы II 1117—1131 и 1180—1196 *см*$^{-1}$. Группа IV имеет полосы поглощения 1099—1136 *см*$^{-1}$. Группа V не имеет никаких характерных для нее полос поглощения в этой области. Деформационные внеплоскостные колебания находятся в областях: группа I 743—750; группа II 789—810 и 712—715; группа III 785—822; группа IV 816—833 и 725—743; группа V 724—732 *см*$^{-1}$. Е. Покровский

10329. Об инфракрасном поглощении амидинов. Спектры некоторых N-алкил-N-фенилбензамидинов. Фабиан, Деларов, Легран (Sur l'absorption infra-rouge des amidines. Spectres de quelques N-alcoyl N'-phényl benzamidines. Fabian Joyce Mlle, Delaroff Vladimir, Legrand Maurice), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 2, 287—292 (франц.)

Исследованы ИК-спектры в области 3—15 μ 17 фенилбензамидинов. Наиболее интенсивная полоса соответствует вал. кол. группы C=N (1620—1627 и 1584—1594 *см*$^{-1}$ в случаях N-моноалкилов и N-диалкилов). В N-диалкилах иминогруппа сопряжена с двумя фенильными кольцами, а в N-моноалкилах — лишь с одним. В алифатич. соединениях частота C=N равна 1650 *см*$^{-1}$ и сопряжение с фенильными кольцами влечет за собой снижение частоты. В спектрах N-метил-N'-фенилбензамидина и N-метил-N'-*м*-метоксифенилбензамидина наблюдено 2 частоты C=N, так как эти в-ва существуют в двух таутомерных формах. В твердых в-вах частоты C=N моно- и дизамещенных совпадают. Перечислены некоторые частоты колебаний бензольных колец и частоты, характерные для орто-, мета- и пара-замещ. колец. Составлены таблицы всех частот и интенсивностей, наблюденных в области 7,3—15 μ в спектрах следующих бензамидинов: N-метил-N'-*п*-толил-, N-метил-N'-*о*-(или *м*-)-метоксифенил-N-пропил-N'-*п*-метоксифенил-, N-метил-N'-*п*-диметиламинофенил-, N-метил-N'-*п*-метоксифенил-*п*-хлоро-, N-метил-N'-*п*-метоксифенил-*п*-нитро-. В области 3 μ наблюдаются 2 полосы: интенсивная 2,9 μ и слабая более низкой частоты. Эти частоты относятся к вал. кол. NH, а существование двух частот объясняется поворотной изомерией. Вблизи 1500 *см*$^{-1}$ выделяется полоса, отнесенная к деф. кол. NH. В спектрах N-диалкил-N'-фенилбензамидинов наблюдены полосы 936—947 и 1081 *см*$^{-1}$, отнесенные к симметричным и антисимметричным колебаниям группы —N$(CH_3)_2$. Описана методика получения исследованных в-в. М. Ковнер

10330. Изучение тионитритов. Часть 1. Применение инфракрасной спектроскопии к тионитритам. Уокер (Studien an Thionitriten. Teil 1: Die Anwendung von Infrarotspektroskopie bei Thionitriten. Walker G. T.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1955, 81, № 14, 416 (нем.); № 15, 440—441 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Описываются р-ция нитрозилхлоридов с тиолами и продукты, получаемые при этой р-ции. Контроль осуществляется с помощью ИК-спектров и обычными аналитич. методами. Обсуждаются спектроскопич. исследования тионитритов другими авторами. Резюме автора

10331. Стереохимическое изучение дикарбоновых кислот. III. Инфракрасные спектры поглощения некоторых α,α'-дизамещенных кислот различных типов. Шотте, Росенберг (Stereochemical studies on dicarboxylic acids. III. The infrared absorption of some α,α'-disubstituted acids of different types. Schotte Lennart, Rosenberg Andreas), Arkiv kemi, 1956, 8, № 6, 551—566 (англ.)

В области 2—25 μ исследованы ИК-спектры диастереоизомеров (*мезо*- и рацемич. формы) α,α'-дихлор-(I), α,α'-дибром-(II) и α,α'-диэтилянтарной (III), α,α'-диэтилглутаровой (IV), α,α'-дибромадипиновой (V) и дитиодимолочной (VI) к-т. Спектры рацемич. форм I, II и IV более сложны, чем спектры *мезо*-форм; одновременно наблюдается смещение ряда полос. Так, полоса, соответствующая вал. кол. карбонильной группы (5,84 μ для *мезо*-форм), у рацемич. форм расщеплена на 2 полосы (5,70 и 5,83 μ для I, 5,76 и 5,94 μ для II и 5,76 и 6,10 μ для IV). Напротив, спектры обеих форм III и V весьма близки друг к другу. Спектр рацемич. формы VI значительно проще, чем спектр *мезо*-формы. В частности, полоса, соответствующая вал. кол. связи C—S (15, 10 μ в рацемич. форме), у *мезо*-формы расщепляется на 2 полосы (14,82 и 15,10 μ). Расщепление полос карбонильной группы в спектрах I, II и IV авторы объясняют тем, что в рацемич. формах имеет место взаимосвязь вал. кол. различных карбонильных групп одной и той же молекулы. Взаимодействие тяжелых заместителей приводит к асимметрич. конфигурации, в которой и симметрич. и антисимметрич. колебания активны в ИК-спектре. *Мезо*-форма имеет центр симметрии и потому в ней активно только одно колебание. В III взаимосвязь колебаний не имеет места, благодаря чему спектры обеих форм почти не отличаются друг от друга. Обсуждаются также другие отличия в ИК-спектрах. Делается вывод, что исследование ИК-спектров может в ряде случаев дать сведения о пространственном расположении заместителей в соединениях рассмотренного типа. При этом надо, однако, иметь в виду, что в циклич. соединениях расщепление карбонильной полосы наблюдается не в рацемич. а в *мезо*-форме, так как в этом случае *мезо*-форма более благоприятна для появления взаимосвязи колебаний. Часть II см. РЖХим, 1957, 43733. О. Птицын

10332. Изучение продуктов присоединения нитрата целлюлозы с помощью инфракрасной спектроскопии. Шампетье, Шерюбен (Etude des composés d'addition du nitrate de cellulose par spectrographie infra-rouge. Champetier Georges, Chérubin Gilbert), Makromolek. Chem., 1956, 18-19, 178—185 (франц.; рез. нем.)

Получены ИК-спектры р-ров нитрата целлюлозы (I) с содержанием N 11,8% в CCl_4, CS_2, р-ров I + $CCl_4(CS_2)$ в ацетоне и тонкой пленки I, образующейся после полного испарения р-рителя. Спектры показывают, что ацетон влияет на строение I, полоса OH смещается с 2,84 μ в CCl_4 до 2,90 μ, полоса ν (C—OH) с 9,76 в CS_2 до 9,68 μ, полоса нитрата смещается с 12,55 в CS_2 до 11,80 μ. Смещенное положение полос сохраняется в пленке после испарения ацетона. Некоторые частоты, напр. ν (C—H) в группах CH_2 при 3,35 μ, ν (NO_2) 6,01 μ, в ацетоне не смещаются. Это позволяет заключить, что действие молекул ацетона распространяется главным образом на активные группы OH, что приводит к образованию межмол. связей и перегруппировке всей или части макромолекулы. Ю. Егоров

10333. **Некоторые предположения о низкочастотных колебаниях в инфракрасных спектрах кетостероидов C_{19}. Джонс, Нолин, Робертс** (Some speculations concerning the low frequency vibrations in the infrared spectra of C_{19}-ketosteroids. Jones R. Norman, Nolin B., Roberts G.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 23, 6331—6340 (англ.)

Обсуждается возможность идентификации частот ниже 1350 *см*$^{-1}$ в кетостероидах C_{19}. С этой целью получены ИК-спектры (для р-ров в CCl_4 или CS_2) следующих соединений: андростан-17-она (I), андростан-17-она-16-d_2 (II), этиохолан-17-она (III), этиохолан-17-он-16-d_2 (IV), андростан-3-она (V), андростан-3-она-2,4-d_4 (VI), этиохолана-3-она (VII), этиохолан-3-она-2,4-d_4 (VIII), андростан-3,17-диона (IX), андростан-3,17-диона-2,4,16-d_6 (X). Сопоставление ИК-спектров I с II, III с IV и т. п. позволило установить частоты деф. кол. α-групп CH_2 и частоты, характеризующие систему —C—C—CO—C—C— в кольцах A и D. В I к скелетным колебаниям кольца D отнесены следующие полосы: 709, 818, 1011, 1057, 1159, 1202, 1242, 1256, 1288 *см*$^{-1}$; к деф. кол. групп CH_2: 828, 1099, 1121 *см*$^{-1}$. Ряд полос в этой области является специфичным для всей стероидной системы; для андростанов: (± 10 *см*$^{-1}$): 725, 790, 830, 895, 915, 940, 965 *см*$^{-1}$, для этиохоланов: 730, 785, 830, 895, 910, 940, 960 *см*$^{-1}$.

Ю. Егоров

10334. **Инфракрасные спектры монобензоата *d*-талозы и сходных с ним веществ. Исбелл, Стюарт, Фраш, Моейер, Смит** (Infrared spectra of D-talose monobenzoate and related substances. Isbell H. S., Stewart J. E., Frush H. L., Moyer J. D., Smith F. A.), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1956, 57, № 4, 179—183 (англ.)

Исследованы ИК-спектры монобензоата *d*-талозы (I), 1,2-метилортоацетата β-*l*-рамнозы (II), α-*d*-талопиранозы (III), β-*d*-талопиранозы (IV), пентаацетил-α-*d*-талопиранозы (V), тетраацетил-α-*d*-талопиранозы (VI) и 1,2-метилортоацетата триацетил-β-*d*-талозы (VII). В ИК-спектре I имеется сильная полоса 5,77 μ, характерная для эфирной карбонильной группы. Это указывает, что I не имеет приписывавшейся ему (Pigman W. W., Isbell H. S., J Res. Nat. Bur. Standards, 1937, 19, 189) орто-структуры, а представляет собой нормальный эфир. ИК-спектр и метод синтеза I указывает на то. что он представляет собой 1-бензоил-*d*-талопиранозу. ИК-спектр II не содержит карбонильной полосы, что подтверждает приписывавшуюся ему орто-структуру. ИК-спектры α- и β-пиранозных модификаций *d*-талозы содержат полосы, обычно встречающиеся либо только в α-форме, либо только в β-форме. Приведены записи спектров всех исследованных в-в.

О. Птицын

10335. **Инфракрасные спектры и спектры комбинационного рассеяния фторированных этиленов. VII. 1,1-дифтор-2,2-дибромэтилен. Теймер, Нилсен** (Infrared and Raman spectra of fluorinated ethylenes. VII. 1,1-difluoro-2,2-dibromoethylene. Theimer Rose, Nielsen J. Rud), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 6, 1374—1377 (англ.)

Получен ИК-спектр в области 2—35 μ газообразного $CF_2{=}CBr_2$ (I) и спектр комб. расс. жидкого I. Для сильных линий спектра комб. расс. измерена степень деполяризации. Сделано отнесение к представлениям группы C_v и колебаниям связей и углов (*см*$^{-1}$, даны частоты спектра комб. расс.): a_1 1714, вал. кол. C=C; 1002 вал. кол. CF; 595 вал. кол. CBr; 324 и 203 деф. кол. CF_2 и CBr_2; a_2 151 крутильное колебание; b_1 1299 и 898 вал. кол. CF_2 и CBr; 397 и 168 деф. кол. CF_2 и CBr_2; b_2 565 и 397 деф. кол. CF_2 и CBr_2. На основе колебательных частот и рассчитанных моментов инерции вычислены термодинамич. свойства I в состояния идеального газа для т-р 350, 400, 500 и 600° K. Сообщение VI, РЖХим, 1956, 74153.

Б. Головнер

10336. **Спектры комбинационного рассеяния и инфракрасные спектры хлоруксусных кислот. I. Три- и дихлоруксусные кислоты. Хорхе, Барсело** (El espectro Raman e infrarrojo de los acidos cloroacéticos. I. Acidos tri y dicroacético. Jorge Pilar M. a del, Barceló José R.), An. Real soc. esp. fís. y quím., 1957, B53, № 5, 339—352 (исп.; рез. англ.)

Сняты ИК-спектры в области 400—4000 *см*$^{-1}$ твердой CCl_3COOH, CCl_3COOH, растворенной в CCl_4, жидкой CCl_2HCOOH и CCl_2HCOOH, растворенной в CCl_4 и CS_2. Спектры комб. расс. получены для расплавленной CCl_3COOH и жидкой CCl_2HCOOH. На основании сопоставления спектров обоих типов двух к-т и сравнения их со спектрами родственных в-в и данными других авторов предложено следующее отнесение основных частот (*см*$^{-1}$) к представлениям группы C_s и к колебаниям связей и углов: CCl_3COOH : 200A'' крутильное кол., 277A'', 316A' деф. кол. CCl_3, 437A', δ_s CCl_3, 448A', A'' деф. кол. COOH, 472 A', $A''\sigma_s$, σ_{as}'CCl_3, 672—679 $A'\delta$OCO, 700—715$A'\nu CCl_3$, 835—840A', $A''\nu_s,\nu_{as}CCl_3$, 870—878$A''\delta$OH, 947—960$A'\nu$ C—C, 1250—1265$A'\delta$OH, 1395—1421$A'\nu_s$C—O, 1715—1747νC=O, 3080—3115$A'\nu$OH...O. CCl_2HCOOH: 206A'' крутильное кол., 243,285A'',A' деф. кол. CCl_2H, 422A',$A''\delta CCl_2$, 442A',A'' деф. кол. COOH, 678$A'\delta$OCC, 783—795A' $\nu_s CCl_2$, 823—830$A''\nu_a CCl_2$, 905$A''\delta_a$OH, 920 $A'\nu$C — C, 1210—1250$A'\delta_s$OH, 1420$A'\nu_s$C — O, 1715—1740$A'\nu$C=O, 3016—3025$A'\nu$CH. Частоты OH в области 3500—3600 *см*$^{-1}$, относящиеся к мономерам, не наблюдены, и молекулы являются димерами. Полосы νOH...O в ИК-спектрах обладают рядом субмаксимумов, образующих серию с интервалом 211 *см*$^{-1}$. Частота 3025 CCl_2HCOOH совпадает с одним из таких субмаксимумов. Интерпретированы обертоны и составные частоты.

М. Ковнер

10337. **Колебательные спектры и строение циклобутена и гексадейтероциклобутена. Лорд, Ри** (The vibrational spectra and structure of cyclobutene and cyclobutene-d_6. Lord R. C., Rea D. G.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 10, 2401—2406 (англ.)

Исследованы ИК-спектры жидкого и газообразного циклобутена (I) и гексадейтероциклобутена (II) в области 250—3800 *см*$^{-1}$ и спектры комб. расс. жидких I и II. Наблюденные частоты отнесены к представлениям C_{2v} (первая цифра для I, вторая для II, в *см*$^{-1}$): A_1 3058, 2335, ν_1 вал. кол. C—H: 2933, 2164, ν_2 вал. кол. CH_2; 1566, 1504, ν_3 вал. кол. C=C; 1444, 1054, ν_4 деф. кол. CH_2; 1276, 1081, ν_5 плоское деф. кол. CH; 1182, 1136, ν_6 вал. кол. кольца; 1113, 953, ν_7 вал. кол. кольца; 986, 723, ν_8 деф. кол. CH_2, 2955, 2228, ν_9 вал. кол. CH_2; A_2 1100, 856, ν_{10} деф. кол. CH_2; 800, 650, ν_{11} неплоское деф. кол. CH; 640, 460, ν_{12} деф. кол. CH_2; 325, 275, ν_{13} неплоское деф. кол. кольца; 3126, 2261, ν_{14} вал. кол. CH, B_1 2916, 2129, ν_{15} вал. кол. CH_2; 1426, 1054, ν_{16} деф. кол. CH_2; 1288, 976, ν_{17} плоское деф. кол. CH; 1210, 1155 ν_{18} вал. кол. кольца; 875, 810, ν_{19} деф. кол. кольца; 850, 702, ν_{20} деф. кол. CH_2; 2955, 2228, ν_{21} вал. кол. CH_2; 1074, 826, ν_{22} деф. кол. CH_2; 846, 625, ν_{23} неплоское деф. кол. CH; 635, 462, ν_{24} деф. кол. CH. Обращается внимание на заниженное значение частоты вал. кол. связи C=C в I и II, что, по мнению авторов, обусловлено напряжением в кольце.

В. Алексанян

10338. **О влиянии межмолекулярного взаимодействия на интенсивность линий комбинационного рассеяния первого порядка. Бобович Я. С., Пивоваров В. М.**, Докл. АН СССР, 1956, 108, № 4, 607—610

Интесивность линии комб. расс. (I), в пренебрежении ангармоничностью, может быть представлена выражением: $(\partial\alpha/\partial q)_0 \sim a'^2 D' q' (P_{0e})^2 (\nu_e^2+\nu^2)/(\nu_e^2-\nu^2)^2$, где a' и D' — параметры функции Морзе, q' — изменение равновесного расстояния в возбужденном электронном состоянии, P_{0e} — матричный элемент дипольного момента, ν и ν_e — частоты возбуждающего света и данного электронноколебательного перехода. Изменение I, наблюдаемое в спектрах комб. расс., в зависимости от конц-ии р-рителя может быть связано с изменением параметров a', D', q'. Для опытной проверки этого положения оценивалась I линии полносимметричного колебания группы NO_2 в *n*-нитротолуоле (I), *n*-нитрофеноле (II) и *n*-нитроанилине (III) в C_6H_6 и ацетоне при весьма большой конц-ии и вдвое меньшей. Спектр возбуждался линиями Hg 5461 и 4358A. Вблизи резонанса ($\nu_e \to \nu$) I оказывалась бóльшей. В ряде случаев I изменялась не пропорционально изменению конц-ии, напр. для II I имела величину (в условных единицах) при возбуждении λ 4358A у р-ра с меньшей конц-ией 0,96, с бóльшей 1,86; при λ 5461A соответственно 0,64 и 0,97. В III, в УФ-спектре которого наблюдаются значительные концентрационные смещения ν_e, найдено даже увеличение I при уменьшении конц-ии (λ 5461A), а именно 0,56 и 0,66. Таким образом, межмол. взаимодействие (концентрационного характера) передается через параметры потенциальных кривых возбужденного электронного состояния. Ю. Егоров

10339. Определение степени деполяризации линий комбинационного рассеяния на спектрометрах с фотоэлектрической записью. Кранмер, Уэрнер (The determination of depolarization factors with photoelectric Raman spectrometers. Cranmer V., Werner R. L.), Austral. J. Chem., 1957, **10**, № 1, 87—90 (англ.)

При обычном методе определения степени деполяризации линий комб. расс. с применением поляроидных пленок (Edsall J. T., Wilson E. B., Jr, J. Chem. Phys., 1938, 6, 124) приходится иметь дело с целым рядом неконтролируемых источников ошибок. Автор, следуя Рэнку и Кэгарайзу (Rank D. H., Kagarise R. E., J. Opt. Soc. America, 1950, 40, 89), предлагает для определения степени деполяризации пользоваться градуировочными графиками, построенными по линиям-эталонам, для которых ρ_n известно с достаточной точностью. В качестве последних рекомендуются линии 992 (ρ_n = 0,038) и 606 (0,86) C_6H_6, 802 (0,063) циклогексана, 218 (0,86), 313 (0,86), 458 (0,013). CCl_4, 366 (0,13), 3020 (0,32) хлороформа и 654 *см*$^{-1}$ (0,25) CS_2. В. Алексанян

10340. Спектр комбинационного рассеяния триэтилборана. Блау, Маллиген (Raman spectrum of triethylborane. Blau Edmund J., Mulligan Barry W.), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 5, 1085—1088 (англ.)

Измерены частоты и степени деполяризации линий комб. расс. жидкого триэтилборана. Предпринята попытка отнесения частот, основанная на сравнении полученного спектра со спектрами комб. расс. $B(CH_3)_3$ и C_2H_6. В. Алексанян

10341. Спектры комбинационного рассеяния водных растворов и кристаллов ферроцианидов щелочных и щелочноземельных металлов. Кьорболи, Каппеллина (Spettri Raman di ferrocianuri alcalini e alcalino-terrosi in soluzione acquosa e allo stato cristallino. Chiorboli Paolo, Cappellina Franco), Ann. chimica, 1956, 46, № 11, 875—903 (итал.)

Получены спектры комб. расс. водн. р-ров. $K_4[Fe(CN)_6]$ (I), $Li_4[Fe(CN)_6]$ (II), $Ca_2[Fe(CN)_6]$ (III), $Mg_2[Fe(CN)_6]$ (IV) и кристаллов I и III. Кристаллы всех солей были подвергнуты термогравиметрич. анализу для определения содержания кристаллизационной воды. При этом найдено, что на молекулу I приходится 3 молекулы H_2O, на II 8, на III — 10 и на IV 9 молекул воды. Кристаллы I и II относятся к монокл. системе, кристаллы III — к трикл. Все соли, кроме I, получены в р-циях соответствующих карбонатов с к-той $H_4[Fe(CN)_6]$. В спектрах всех кристаллов и р-ров, кроме спектра кристалла III, обнаружена интенсивная деполяризованная линия 2056 *см*$^{-1}$, которая отнесена к колебаниям типа E_g. В спектре кристалла III эта линия расщепляется на две: 2048 *см*$^{-1}$ (интенсивная, деполяризованная) и 2065 *см*$^{-1}$ (слабая, поляризованная), что объясняется более сильным локальным кристаллич. полем в случае 2-валентного катиона. В спектрах р-ров II и III обнаружена очень слабая линия 505 *см*$^{-1}$. Она соответствует, по мнению авторов, вал. кол. Fe—C симметрии A_{1g} или E_g, которые являются единственными вал. кол. в спектре комб. расс. Эта частота близка к частоте, вычисленной по ф-ле Горди. В спектрах всех водн. р-ров обнаружена интенсивная поляризованная линия 2090 *см*$^{-1}$. Она отнесена к полносимметричному колебанию A_{1g}. В спектрах кристаллов частота этой линии остается той же, но линия становится деполяризованной. Авторы объясняют это взаимодействием оптич. и акустич. колебаний в кристалле. Слабая поляризованная линия 2110 *см*$^{-1}$ в спектре р-ра IV отнесена также к симметричному колебанию A_{1g}. Ее возникновение объясняется существованием двух видов ионов, находящихся в следующем равновесии: $[Fe(CN)_6]^{4-} + H_2O \rightleftarrows Fe[(CN)_5H_2O]^{3-} + CN^-$.

Е. Никитин

10342. К количественному изучению спектров комбинационного рассеяния. Влияние сопряжения на интенсивность спектров. Арран, Мартен (Contribution à l'étude quantitative des spectres Raman: influence de la conjugaison sur l'intensité des spectres. Harrand Monique, Martin Henri), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 10, 1383—1392 (франц.)

Исследуется интенсивность линий в спектрах комб. расс. (I), относящихся к вал. кол. связей C=C, C=O и C≡C в соединениях, где эти связи сопряжены (ароматич. водороды, альдегиды, эфиры, кетоны и некоторые хлорпроизводные). I оценивается по отношению к интенсивности возбуждающей линии Hg 4358 A. При сопряжении наблюдается понижение частоты связи C=C. Так, если нормальное положение ν (C=C) принять за 1675 *см*$^{-1}$, то при сопряжении с бензольным кольцом частота снижается до 1639 *см*$^{-1}$, со связью C=O до 1649 *см*$^{-1}$ (кротоновый альдегид). Присоединение заместителя к какому-нибудь углероду сопряженной цепочки вызывает изменения в положении частот ν (C=C). В этиловом эфире коричной к-ты при заместителе CH_3 в α-положении ν(C=C) 1645—1653 *см*$^{-1}$, в β-положении ν(C=C) 1636—1644 *см*$^{-1}$, если в α-положении Br ν(C=C) снижается до 1616 *см*$^{-1}$. Аналогичные изменения наблюдаются и для связи ν (C=O). Однако в кетонах масса заместителей почти не оказывает влияния на частоту ν(C=O). При сопряжении наблюдается значительное увеличение I, объясняемое делокализацией π-электронов кратных связей. Отмечается, что π-электроны связи C=C менее склонны к делокализации, что находит отражение в I. Напр., $I_{C=O}$ у C_6H_5—CH=CH—CHO равно 373,1 ед., а у C_6H_5—C≡C—CHO только 22,9 ед. Некопланарное расположение конъюгированных связей, вызванное стерич. факторами, уменьшает I.

l. Напр., если в этиловом эфире коричной к-ты присоединить группу CH_3 в α-положение, $I_{C=O}$ равно 30,5, в β-положение-2,7 и в α,β-положение 0,8 ед., в незамещ. эфире $I_{C=O}$ = 42,0. Аналогичные изменения наблюдаются и при замещении в бензольном кольце. Однако стерич. фактор полностью не объясняет явления. Другим фактором служит индукционный эффект и гиперконъюгация. Так, $I_{C=C}$ и $I_{C=O}$ в CH_3—CH=CH—COH значительно выше, чем у CH_2==CCH_3COH, CH_2=$CHCOCH_3$ и акролеина. Это можно объяснить удлинением конъюгированной цепочки в первом соединении и, наоборот, препятствующим действием групп CH_3 в двух других соединениях свободному передвижению π-электронов. Показано также, что в согласии с теорией при экзальтации *I* возрастает степень деполяризации рассматриваемой линии.

Ю. Егоров

10343. Микроволновые спектры и структура CF_2==CH_2, CF_2=CHD и CF_2=CD_2. Эджелл, Кинси, Эйми (The microwave spectra and structure of CF_2=CH_2, CF_2=CHD and CF_2=CD_2. Edgell Walter F., Kinsey Philip A., Amy Jonathan W.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 11, 2691—2693 (англ.)

С помощью спектрометра со штарковской модуляцией в диапазоне 17—36 *кМгц* исследованы спектры CF_2 = =CH_2 (**I**); CF_2 = CHD (**II**) и CF_2 = CD_2 (**III**). Наблюдалось ~80 линий I, ~50 линий II и ~80 линий III. Идентифицирована часть переходов J 1 → 2; 2 → 3; 3→3; 4 → 4; 5 → 5; 6 → 6; 7 → 7 и 8 → 8. Найдено для **I** *A* = =11000,8 *Мгц*; B = 10428,8 *Мгц*; *C* =5345,6 *Мгц*; Δ = =0,234; ϰ=0,79771; для **II** 10926,9; 9545,5; 5086,7; 0,262; 0,52692; для **III** 10590,5; 8994,1; 4855,9; 0,235; 0,44326, соответственно. Малое значение Δ указывает на плоскую структуру молекул. Полагая <HCH = <DCD = =120°, r_{CH}= r_{CD}= 0,009A, авторы находят r_{CF}=1,321 ± ±0,005A; r_{CC} = 1,311 ± 0,005A; r_{CH} = 1,10 ± 0,05A; <FCF = 109°15′ ± 25′.

Т. Бирштейн

10344. Действие примесей на квадрупольный резонанс Cl^{35} в C_6H_5Cl. Мичел, Спенс (Effect of impurities on the Cl^{35} quadrupole resonance in C_6H_5Cl. Michel R. E., Spence R. D.), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 4, 954—955 (англ.)

Изучено действие примесей на интенсивность линий квадрупольного резонанса Cl^{35} в хлорбензоле при 77°К. Наличие примесей приводит к уменьшению амплитуды квадрупольного сигнала без заметного уширения. Уменьшение амплитуды характеризуется числом *N*, выражающим кол-во молекул C_6H_5Cl, приходящихся на 1 молекулу примеси, когда наличие последней приводит к тому, что частота молекулы не попадает в центральную часть сигнала. Найдено, что *N* линейно зависит от разности молекулярных объемов C_6H_5Cl и примеси, несмотря на различия в дипольных моментах примесей. Это ставит под сомнение сделанный ранее вывод о влиянии разности дипольных моментов примеси и резонирующего в-ва на интенсивность линий квадрупольного резонанса.

В. Бендерский

10345. Эффект Зеемана в квадрупольном спектре йодной кислоты. Ливингстон, Зелдс (Zeeman effect on the quadrupole spectrum of iodic acid. Livingston Ralph, Zeldes Henry), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 2, 351—358 (англ.)

Изучалось действие магнитного поля на чистоквадрупольный спектр J^{127} в HJO_3 в α-форме, и содержащей в элементарной ячейке 4 молекулы. Ввиду низкой симметрии кристалла ориентации главных осей тензоров градиента электрич. поля различных атомов йода различны. Для низкочастотного перехода $\pm ^1/_2 \rightarrow \pm ^3/_2$ в магнитном поле возможно наличие 16 зеемановских компонент. Когда магнитное поле приложено вдоль определенных направлений, зависящих от симметрии кристалла, происходит наложение различных компонент. Если направление магнитного поля совпадает с одной из кристаллографич. осей (*a*, *b* и *c*), должны наблюдаться 4 линии, что выполняется для осей *a* и *c*. Однако при направлении внешнего поля по оси *b* наблюдается удвоение внешних зеемановских компонент. Это объяснено авторами, как результат магнитного диполь-дипольного взаимодействия ядра йода с ближайшим протоном. Изучена зависимость этого дублетного расщепления от угла между внешним полем и спином ядра йода. Показано, что интенсивности зеемановских компонент зависят от направления магнитного поля, что объяснено взаимодействием колебаний магнитного поля с тензорами градиента электрич. поля атомов йода. Измерены частоты переходов $\pm ^1/_2 \rightarrow \pm ^3/_2$ и $\pm ^3/_2 \rightarrow \pm ^5/_2$, квадрупольные постоянные и параметры асимметрии для 4 различных т-р. При 22° $|eQ\varphi_{22}|$ = 1126,9 $|\eta|$ = 0,4505. Как и следует ожидать, $eQ\varphi_{22}$ уменьшается с увеличением т-ры, однако η при этом увеличивается, что приводит к появлению максимума при изменении частот низшего перехода с т-рой.

В. Бендерский

10346. Спин-спиновая связь ядер в углеводородах. Аихара (Nuclear spin-spin coupling in hydrocarbons. Aihara Eiko), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 5, 1347—1348 (англ.)

Исходя из волновой функции молекулы углеводорода, составленной из атомных функций и имеющей вид $\psi = \psi_0 + \varepsilon\psi_1$ (ψ_0 — функция, соответствующая нормальной структуре молекулы, ψ_1 — структуре с учетом связи удаленных атомов N и N′), автор вычислил константу $J_{NN'}$ спин-спиновой связи ядер N — N′, разделенных тремя связями: $J_{NN'} \approx 2\varepsilon J^{10}_{NN'}$, $J_{NN'}{}^{10} = -{}^2/_3 \times (h\Delta\varepsilon)^{-1} \langle \psi_1 | H_N H_{N'} | \psi_0 \rangle$, H_N — оператор энергии связи ядра и электронов атома N, ΔE — интервал энергии между синглетным и триплетным состояниями молекулы. Приведены численные значения $J_{NN'}$, вычисленные из этой ф-лы при различных величинах ε (от 0,10 до 0,02). При пренебрежении ионными структурами приведена ф-ла для ε. Автор приходит к выводу, что $J_{NN'}$ убывает с ростом числа связей, разделяющих ядра N и N′, чем объясняет результаты опытов на некотовых углеводородах. См. также РЖХим, 1957, 53704.

К. Валиев

10347. Сверхтонкая структура спектров парамагнитного резонансного поглощения. Джарретт (Hyperfine structure in paramagnetic resonance absorption spectra. Jarrett H. S.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 6, 1289—1290 (англ.)

Автор уточняет проделанный ранее Мак-Коннелом и Берсоном (РЖХим, 1956, 77323, 1957, 7162) расчет величины сверхтонкого расщепления в спектрах парамагнитного резонанса ароматич. свободных радикалов, которое возникает из-за взаимодействия неспаренного электрона с протонами. Без вывода приведена конечная ф-ла. Несмотря на большое кол-во вспомогательных величин, которые приходится использовать, автор получает хорошее согласие с опытом.

Л. Шекун

10348. Изучение электронного обмена между отрицательными ионом нафталина и нафталином методом электронного спинового резонанса. Уорд, Уэйсман (Electron spin resonance study of the electron exchange between naphthalene negative ion and naphthalene. Ward R. L., Weissman S. I.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 9, 2086—2090 (англ.)

В 10^{-3}—10^{-4} *M* р-ре отрицательного иона нафталина с положительными ионами K, Li, Rb, Cs, Na в тетрагидрофуране или 1,2-диметоксиэтане обычно наблюдаются 17 линий сверхтонкой структуры нафталинового иона, расположенных в интервале 27,2 *э*. При добавлении нафталина линии уширяются, очевидно, за счет обменной р-ции между отрицательным ионом нафталина и нафталином. При достаточно большой конц-ии нафталина сверхтонкая структура линии сливается в одну широкую линию; дальнейшее увеличение конц-ии нафталина иногда приводит к сужению этой линии. Опыты проделаны при конц-иях нафталина 0,103—0,405 *M*; из опытов определены значения константы обменной р-ции в указанной системе. Получена ф-ла, связывающая константу обменной р-ции и интенсивность производной резонансной линии. Последняя определяется как расстояние между максимумом и минимумом производной резонансной линии; форма линии считалась лорентцовой (лорентцова форма линии при наличии обмена следует из теории). Кроме того, вклады в ширину линии от различных взаимодействий считаются аддитивными. При этих условиях интенсивность производной линии поглощения обратно пропорциональна квадрату ширины линии, а дополнительное уширение, вызванное обменом электрона с нафталином, пропорционально конц-ии нафталина (N). Конечная ф-ла имеет вид: $[I(0)/I(N)]^{1/2} = 1 + \alpha K(N)/\Delta H_0 \alpha = 2{,}83 \sqrt{3}\pi \cdot 10^{6} \cdot$ $\cdot I(x)$ — интенсивность производной резонансной линии при конц-ии нафталина x в р-ре. ΔH_0 — ширина линии при отсутствии в р-ре нафталина, K — константа скорости обменной р-ции. Значение K определяется из наклона прямой $I(N)^{-1/2} \approx (N)$. Эти значения зависят от вида р-рителя и положительного иона и лежат в интервале 10^{7}—10^{9} *л моль*$^{-1}$ *сек*$^{-1}$. Обсуждаются возможные механизмы электронного обмена между отрицательным ионом нафталина и нафталином. Делается заключение, что из двух путей, по которым может происходить уширение линий парамагнитного резонанса, обусловленное электронным обменом: 1) изменение направления электронного спина и 2) изменение фазы движения электронного момента без изменения направление спина; второй путь, вероятно, не существенен. К. Валиев

10349. Спектры магнитного резонанса фтора в некоторых одно- и двузамещенных тетрафторциклобутанах. Филлипс (Fluorine magnetic resonance spectra of some mono- and disubstituted tetrafluorocyclobutanes. Phillips W. D.), J. Chem. Phys., 1956, 25, № 5, 949—955 (англ.)

Изучались в-ва с общей ф-лой $XYC^{1}C^{2}F_{2}C^{3}F_{2}C^{4}H_{2}$ (I), где X и Y — различные радикалы (однозамещенные I имеют X=H). При комнатной т-ре снимались спектры магнитного резонанса ядер F^{19}. Спектры имеют сложный характер, свидетельствующий о том, что атомы F, соединенные с одним и тем же атомом C, неэквивалентны (между ними имеется хим. сдвиг, XC). Вследствие этого в спектре наблюдаются и спин-спиновые расщепления внутри каждой пары атомов F. Используя 2 резонансных частоты, 30 и 40 *Мгц*, автор известным методом (Hahn E. L., Maxwell D. E., Phys. Rev., 1952, 88, 1070) нашел величины XC и константы спин-спинового расщепления *I* для обеих пар ядер F, для 17 однозамещ. I. Для ядер в положении 2 константа XC $\sigma = \Delta H/H$ меняется от $24 \cdot 10^{-6}$ до $8 \cdot 10^{-6}$, *I* — от 230 до 189 *гц*; аналогичные данные для ядер в положении 3: $10 \cdot 10^{-6}$; $3 \cdot 10^{-6}$; 224 и 191 *гц*. Иногда удавалось разрешить небольшие расщепления, создаваемые незамещ. 1-протоном в спектре 2-фтор I и 4-протонами в спектре 3-фтор I. Для 14 двузамещ. в-в автор приводит только XC: 2-фтор I $15 \cdot 10^{-6}$; $1{,}7 \cdot 10^{-6}$; 3-фтор I $4 \cdot 10^{-6}$, $< 1{,}7 \cdot 10^{-6}$ (сдвиги, меньшие чем $1{,}7 \cdot 10^{-6}$ нельзя было измерять на данных частотах). Константы *I* были порядка 200 *гц*. Эти результаты показывают, что появление заместителя уничтожает симметрию относительно плоскости молекулы. 2-ой заместитель уменьшает асимметрию. Если X = Y, то XC внутри пар F-ядер исчезает. Неэквивалентность атомов F внутри пар говорит о том, что вращение связей C—C в I затруднено, возможно, из-за частичной двоесвязанности последних. Некоторые соображения свидетельствуют в пользу того, что в создании XC основную роль играют прямые взаимодействия X—F и Y—F, а не индуктивные эффекты. Для более точных заключений нужно знать конфигурации молекул I. Спектр 1-метил-2,2-дифторциклопропана, также изученный автором, не противоречит предшествующим выводам. Л. Шекун

10350. Уширение спектров магнитного резонанса метиламмониевого иона за счет квадрупольной релаксации. Огг, Рей (Quadrupole relaxation broadening of the magnetic resonance spectrum of methylammonium ion. Ogg Richard A., Jr, Ray James D.), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 5, 1340—1341 (англ.)

Цель работы — показать, что ширина линии протонного резонанса окисленного метиламмониевого иона в водн. р-ре при естественном соотношении изотопов азота определяется временем квадрупольной релаксации ядер N^{14} (спин 1). В этом случае спектр протонного резонанса в группе NH_3^+ состоит из трех линий, каждая из которых является неразрешенным квадруплетом, обусловленным спин-спиновой связью с протонами метиловой группы. Авторы провели опыты на обогащенных изотопом N^{15} (65% N^{15}, спин 1/2) р-рах метиламмониевого иона; ядра N^{15} не имеют квадрупольного момента и электрич. квадрупольная релаксация отсутствует. Поэтому тонкая структура линий разрешается: спектр протонного резонанса в группе NH_3^+ состоит из двух мультиплетов по 4 линии с расщеплением, идентичным расщеплению в спектре протонного резонанса в метильной группе. К. Валиев

10351. Парамагнитное резонансное поглощение в трихлориде гадолиния. Хатчисон, Джадд, Поп (Paramagnetic resonance absorption in gadolinium trichloride. Hutchison C. A., Jr, Judd B. R., Pope D. F. D.), Proc. Phys. Soc., 1957, **B70**, № 5, 514—520 (англ.)

При длине волны переменного поля 3,230 *см* и т-рах комнатной, 90 и 20° K изучены спектры парамагнитного резонанса на ионах Gd^{3+}, входящих в конц-ии 0,01 мол.% в монокристалл $LaCl_3$. Симметрия электрич. поля в точке, где находится магнитный ион, C_{3h}; этой же симметрией обладает спин-гамильтониан, описывающий спектр иона Gd^{3+}. Из измерений определены значения констант спинового гамильтониана. Эти значения сравниваются с известными константами для этилсульфатов и двойных нитратов Gd^{3+}, а также с константами энергии ионов Nd^{3+} и Pr^{3+} в электрич. поле кристаллов этих солей. Такое сопоставление позволило выяснить основные особенности механизма, вызывающего электрич. расщепление основного уровня $^{8}S_{7/2}$ иона Gd^{3+}. Это расщепление может возникнуть во 2-м или 4-м приближении теории возмущений; невозмущенными уровнями считаются J-мультиплеты основной ($4f^7$) и возбужденных (напр., $4f^{6}6p$) конфигураций; возмущение включает в себя энергии спин-орбитального и спин-спинового взаимодействий и энергию иона в поле кристалла V. Наиболее характерным для электрич. расщепления уровня иона Gd^{3+} является то, что ко-

станта b_2^0 спин-гамильтониана во много раз больше других констант, тогда как константа $A_2^0<r>$ электрич. потенциала в точке, где находится магнитный ион, является, напротив, наименьшей (наибольшими являются константы $A_6^0<r^6>$ и $A_6^6<r^6>$). Этот результат можно было бы объяснить поправками к энергии во 2-м и 4-м приближениях, содержащими только один матричный элемент V, так как этот матричный элемент оказывается равным $A_2^0<r^2>$, но тогда константы b_2^0 в разных солях должны бы быть пропорциональны константам $A_2^0<r^2>$, что однако, не имеет места. Следовательно, эти поправки (содержащие матричный элемент V в 1-й степени) не объясняют результатов опыта. Подсчет показывает, что указанные поправки в b_2^0 дают вклад $b_2^0 = -75\cdot10^{-4}$ *см*$^{-1}$. Выяснено, что матричные элементы V, входящие в поправки 4-го приближения в квадрате, содержат $A_6^0<r^6>$ и $A_6^6<r^6>$. Поэтому можно ожидать, что значения b_2^0 будут пропорциональны квадратам $A_6^6<r^6>$, если расщепления определяются этими поправками. Но это также не имеет места. Согласно подсчету, вклад этих членов в b_2^0 равен $41\cdot10^{-4}$ *см*$^{-1}$. Как видно, вклады членов 1-го и 2-го типа имеют различный знак; очевидно, их нужно учитывать вместе. В этом случае очень хорошо удается объяснить также температурное изменение b_2^0 от $16{,}0\cdot10^{-4}$ при 90° K до $8{,}36\cdot10^{-4}$ *см*$^{-1}$ при 290° K. К. Валиев

10352. **Протонный магнитный резонанс в воде и концепция водородной связи.** Огг (High resolution proton magnetic resonance in water and the concept of hydrogen bonding. Ogg Richard A.), Helv. phys. acta, 1957, 30, № 1, 89—90 (англ.)

Разработка спец. головки для радиочастотного спектрометра сделала возможным изучение резонанса протонов в парах воды при давл. 10 *атм*. Линия протонного резонанса шириной $\sim$5 *гц* была смещена относительно резонансной линии в воде на 150 *гц* в сторону больших значений магнитного поля. Это смещение, как и в случае протонного резонанса в NH_3 (РЖХим, 1955, 36697), объясняется наличием «водородной связи». Значительно большее смещение резонанса в случае воды объясняется тем, что постоянный электрич. дипольный момент молекулы воды значительно больше, чем соответствующий момент молекулы NH_3. Указывается, что парообразное состояние является идеальным для целей связи спектра ядерного магнитного резонанса со структурой молекулы. В. Мамаев

10353. **Протонная спин-решеточная релаксация в мезитилене.** Рейлли, Стромботне (Proton spin-lattice relaxation in mesitylene. Reilly C. A., Strombothe R. L.), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 5, 1338—1339 (англ.)

При т-ре $\sim$ 25° и на частоте 40 *Мгц* проделаны измерения времени протонной спин-решеточной релаксации T_1 мезитилена (1,3,5-триметилбензола), в функции конц-ии W мезитилена в CS_2. Значения $1/T_1$ определены отдельно для ароматич. и алифатич. протонов: в обоих случаях $1/T_1$ возрастает пропорционально W. Экстраполируя график $1/T_1 \sim W$ до нулевой конц-ии, удается выделить $1/T$ (внутр.), величину, обратную времени релаксации при наличии только внутримолекулярных магнитных взаимодействий протонов: 0,024 сек.$^{-1}$ для ароматич. и 0,094 сек.$^{-1}$ для алифатич. протонов. Считая, что ароматич. протон релаксирует за счет взаимодействия с 6 протонами двух соседних метиловых групп, определен вклад от его взаимодействия с одним алифатич. протоном: 0,0040 сек.$^{-1}$; протон метиловой группы взаимодействует с двумя протонами той же метиловой группы и двумя протонами ароматич. кольца; вклад в релаксацию метилового протона за счет его взаимодействия с другим протоном той же группы равен 0,043 сек.$^{-1}$. При некоторых предположениях определено эффективное расстояние между ароматич. протоном и метильным протоном (2,64 A). К. Валиев

10354. **Изучение обменной реакции B_2D_6—B_5H_9 методом ядерного магнитного резонанса.** Коски, Кауфман, Лаутербер (Nuclear magnetic resonance study of the B_2D_6—B_5H_9 exchange reaction. Koski Walter S., Kaufman Joyce J., Lauterbur Paul C.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 10, 2382—2385 (англ.)

На частоте 40 *Мгц* (магнитное поле 9400 *э*) изучены спектры протонного резонанса пентаборана B_5H_9 при различной степени замещения протонов дейтронами. Это замещение происходит в результате обменной р-ции B_2D_6—B_5H_9. Показано, что не все протоны молекулы B_5H_9 участвуют в обменной р-ции. В молекуле B_5H_9 атомы бора образуют тетрагон. пирамиду; 5 атомов бора и 5 протонов соединены попарно нормальной связью B—H (конечные протоны). Каждый из оставшихся четырех протонов соединен одновременно с двумя атомами B, образуя мостовую связь. Определяя положение линий протонного резонанса для первой и второй группы протонов, авторы показали, что в левой части наблюдаемого спектра группируются линии от протонов, присоединенных нормальной связью, в правой части спектра — от протонов, образующих мостиковую связь. Опыты между тем, показывают, что по мере замещения протонов дейтронами (исследовались образцы с содержанием дейтерия 0, 5, 26,5, 55,6%) интенсивность левой части спектра быстро уменьшается (при 55,6% D эти линии уже неразличимы на фоне шумов), тогда как правая часть спектра остается без изменений. Следовательно, в результате обменной р-ции B_2D_6—B_5H_9 замещаются дейтронами только конечные протоны, а протоны, образующие в молекуле мостиковую связь, при данных условиях в обменной р-ции не участвуют. Установлено также, что скорости обменной р-ции конечных протонов, находящихся в вершине и в основании пирамиды, совпадают в пределах $\pm$10%. К. Валиев

10355. **Спектры протонного магнитного резонанса некоторых алкилнитритов.** Пьет, Рей, Огг (Proton magnetic resonance spectra of some alkyl nitrites. Piette Lawrence H., Ray James D., Ogg Richard A., Jr), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 5, 1341—1342 (англ.)

Судя по удвоению ИК- и УФ-полос поглощения алкилнитритов, существуют вращательные изомеры алкилнитритов двух типов: A (*цис*) и B (*транс*); *цис*-форма более стабильная при низких т-рах, возможно, благодаря образованию водородных связей (Tarte P., J. Chem. Phys., 1952, 20, 1570). В спектрах протонного резонанса (на частоте 30 *Мгц*) метиловых, этиловых и *н*-пропиловых нитритов, наблюденных авторами, ожидаемое удвоение линий не происходит при т-ре 21°, но наблюдается при —60° (немного выше т-ры замерзания). Для всех трех в-в дублетное расщепление равно 32 $\pm$ 2 *гц*; судя по интенсивности линий, в метилнитрите (при указанной т-ре) преобладает *транс*-форма, в метиловых и *н*-пропиловых — *цис*-форма. Это не согласуется с данными Тарте (см. ссылку выше), который заключил, что *цис*-форма является преобладающей во всех случаях при низких т-рах. Удвоение линий, очевидно, не вызвано димеризацией, так как при разбавлении метилнитрита толуолом удвоение линий (при —60°) сохраняется. К. Валиев

10356. **Протонный магнитный резонанс простых аминокислот и дипептидов в водном растворе.** Такэда, Ярдецкий (Proton magnetic resonance of

simple amino acids and dipeptides in aqueous solution. Takeda Masatami, Jardetzky Oleg), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 5, 1346—1347 (англ.)

На частоте 40,1 *Мгц* изучено хим. смещение протонного резонанса на р-рах глицина, аланина, β-аланина, цистеина, пролина, гидроксипролина, глицилглицина, аланилаланина в зависимости от pH среды. Выяснено, что частота поглощения на протонах карбоксильных и аминогрупп, легко обменивающихся с протонами молекул воды, заметно зависит от кислотности среды, тогда как для протонов, связанных с атомами углерода, эти изменения гораздо меньше. Далее, частота протонного резонанса групп $—CH_2—$, $—CH_3$, $—CH$, $N—CH_2$, $CO_2—CH_2$ последовательно уменьшается при переходе от аниона к дипольному иону или нейтр. молекуле и затем к катиону. Так, для группы $—CH_2—$ молекулы глицина хим. смещение равно 1123 *гц* в анионе, 1112 *гц* в нейтр. молекуле и 1093 *гц* в катионе (хим. смещение ароматич. протона толуола принято за 1000). Наблюдаемые смещения можно объяснить при учете электрич. поляризации электронов группы под влиянием других (заряженных) групп молекулы. Протонный резонанс группы $—NH_3^+$ наблюдается только в конц. серной к-те. В р-рах глицилглицина от двух групп $—CH_2—$ возникают 2 сигнала, что указывает на неэквивалентность этих групп. К. Валиев

10357. Квадрупольная релаксация и структуры магнитного резонанса на ядрах азота в аммонии и аммонийных солях. Огг, Рей (Quadrupole relaxation and structures in nitrogen magnetic resonances of ammonia and ammonium salts. Ogg Richard A., Jr, Ray James D.), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 5, 1339—1340 (англ.)

На частоте 3 *Мгц* (магнитное поле 9760 *э*) наблюдался спектр магнитного резонанса на ядрах N^{14} в окисленных (для подавления обменных р-ций) ионах NH_4^+, $CH_3NH_3^+$, $(CH_3)_2NH_2^+$, $(CH_3)_3NH^+$, $(CH_3)_4N^+$ и безводн. NH_3. Цель работы — показать, что ширина резонансных линий полностью определяется временем решеточной квадрупольной релаксации ядер N^{14}. Симметрично расположенные протоны иона NH_4^+ на ядре N^{14} создают электрич. поле высокой симметрии, и квадрупольная связь ядра равна нулю. Поэтому в NH_4^+ наблюдаются 5 узких линий, возникших благодаря спин-спиновому взаимодействию ядра N^{14} с четырьмя протонами. В NH_3 и $CH_3NH_3^+$ квадруплеты (от взаимодействия с тремя протонами) еще разрешены, но линии значительно шире: теперь электрич. поле на ядре N^{14} асимметрично, и линии уширены за счет квадрупольной релаксации. В $(CH_3)_2NH_2^+$ и $(CH_3)_3NH^+$ квадрупольная связь настолько велика, что структура линий не разрешается, наблюдается одна широкая линия. В $(CH_3)_4N^+$ квадрупольная релаксация отсутствует (поле опять симметрично), и поэтому наблюдается одна очень узкая линия. Эта линия не уширяется и в том случае, когда одна из метиловых групп заменяется фенильной группой. К. Валиев

10358. Протонный резонанс фторбензола в земном магнитном поле. Эллиотт, Шумакер (Proton resonance of fluorobenzene in the earth's magnetic field. Elliott D. F., Schumacher R. T.), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 5, 1350 (англ.)

С целью выяснения изменения константы ядерной спин-спиновой связи от напряженности магнитного поля на фторбензоле наблюден сигнал свободной индукции, возбужденной в катушке прецессирующим (с частотой 2300 *гц*) в земном магнитном поле моментом образца; последний создавался сначала полем в 500 *э*, перпендикулярным к земному полю и к катушке; это поле могло быстро исчезать. Судя по частоте наблюденных биений сигнала, константа спин-спиновой связи ядра фтора и протона равна 5,8 ± 0,2 *гц*; известное из измерений в больших полях значение равно 6,7 *гц*. После усреднения константы связи по возможным орто-, мета- и пара-ориентациям протона и ядра фтора, измеренным также в сильных полях, получается значение 6,4 *гц*. Эти результаты, очевидно, показывают независимость констант спин-спиновой связи ядер от напряженности магнитного поля. Авторы считают измерения методом свободной прецессии в земном магнитном поле удобным методом для проверки или повторения результатов, полученных на спектроскопах высокой разрешающей силы в сильных полях. К. Валиев

10359. Основные принципы ядерного магнитного резонанса. Ито (核磁氣共鳴の基礎. 伊藤順吉), 高分子, Кобунси, 1957, 6, № 62, 238—242 (японск.)

10360. Дипольный момент молекулы HDSe. Веселаго В. Г., Ж. эксперим. и теор. физики, 1957, 32, № 3, 620

Исследовано штарковское расщепление линий $2_{20}—2_{21}$; $4_{31}—4_{32}$; $9_{54}—9_{55}$; $7_{43}—7_{44}$ $HDSe^{80}$ (I). Калибровка поля проводилась с помощью штарковского расщепления линий HDO (II). Найдено μ_a (I)/μ_a (II) = 0,68 ± 0,02, откуда полагая μ (II) = 1,84 *D* (Strandberg M. W., J. Chem. Phys., 1949, 17, 901) и углы между осью *a* и направлением дипольного момента μ и 20°30′ для I и II соответственно, автор получает μ (I) = 0,62 *D*, что почти в 3 раза больше значения μ, определенного для D_2Se (РЖХим, 1957, 29612). Т. Бирштейн

10361. Дипольные моменты пиридина, хинолина и изохинолина в парах и в растворах. Бакингем, Цау, Фриман, Ле-Февр, Нараяна-Рао, Тардиф (The dipole moments of pyridine, quinoline, and isoquinoline as vapours and as solutes. Buckingham A. D., Chau J. Y. H., Freeman H. C., Le Fèvre R. J. W., Narayana Rao D. A. A. S., Tardif J.), J. Chem. Soc., 1956, June, 1405—1411 (англ.)

С целью выяснения целесообразности применения различных ур-ний для определения дипольного момента в парах ($\mu_{газ}$) из дипольного момента в р-рах ($\mu_{жидк.}$) были измерены $\mu_{газ}$ и $\mu_{жидк.}$ (в *D*) для пиридина (I), хинолина (II) и изохинолина (III). Найденные значения $\mu_{газ}$: I 2,26 ± 0,06 (стандартный газ (СГ) SO_2), 2,23 ± 0,02 (СГ C_6H_6); II 2,8 ± 0,3 (СГ C_6H_5); III 2,9 ± 0,5 (СГ C_6H_6); ($\mu_{жидк.}$ в *D*; первая цифра для петр. эфира; вторая для CCl_4; третья для C_6H_6): I 2,27; 2,37; 2,25; II 2,17; 2,27; 2,24; III 2,60; 2,65; 2,61. Авторы считают, что полученные данные для II и III подтверждают применимость ранее подложенного эмпирич. ур-ния (J. Chem. Soc., 1952, 1932). Эксперим. значение $\mu_{жидк.}/\mu_{газ}$ для I в CCl_4 составляет 1,06, что заметно превышает предсказываемое по упомянутому эмпирич. ур-нию. Это, по мнению авторов, может быть обусловлено или образованием четвертичного комплекса CCl_4 и C_5H_5N, или некоторым увеличением атомной поляризации P_A под влиянием сольватации. Г. Карцев

10362. Стереохимическое исследование в ряду дифенилметана. Сообщение IV. Исследование степени вращения компонентов молекулы некоторых β,β,β-трихлор-α,α-*бис*-(X-арил)-этанов (ДДТ-вещества). Римшнейдер, Конен (Stereochemische Untersuchungen in der Diphenylmethan-Reihe, IV. Mitteil.: Untersuchungen über den Grad der Drehbarkeit der Molekülkomponenten einiger β,β,β-Trichlor-α,α,bis-(X-aryl)-äthane (DDT-Körper). Riemschneider Randolph, Cohnen Walther), Chem. Ber., 1956, 89, № 12, 2702—2712 (нем.)

Измерением дипольных моментов (μ в D) продуктов конденсации *о-, м, п*-бромтолуолов с хлоралом (ДДТ — в-ва) установлен параллелизм между контактно-инсектицидным действием (КИД) и степенью свободного вращения. Из 55 возможных изомеров β,β,β-трихлор -α,α-*бис*-(Х-бром- Y-метил-фенил)-этана получено 3 изомера: X-4, Y-2 (I), X-5, Y-2 (II), X-4, Y-3 (III). Для I и III измеренные (25°, бзл.) и рассчитанные с учетом свободного вращения и без него μ, равные соответственно 2,38; 1,80; 2,34 и 3,22; 2,66; 3,22, указывают на отсутствие свободного вращения в молекуле. μ для III, равное 1,85, объясняется отсутствием какой-либо определенной конфигурации III, что связано со свободным вращением, приводящим к появлению КИД. μ β,β,β-трихлор-α,α-*бис*-(4-йодфенил)-этана, β,β-дихлор-α,α-*бис*-(4-бромфенил)-этилена и β-хлор-α,α-*бис*-(4-хлорфенил)-этилена соответственно равны 0,79; 0,0; 1,32. Вычисление теоретич. μ производилось путем векторного суммирования μ CH_3CCl_3-группы и Х-арилгрупп. Углы α и β между Х-арилгруппами и Х-арил-α-С определялись на похожих, но более простых соединениях. μ соединений с полным свободным вращением получены как усредненные μ по ф-ле $\mu^2 = \mu_0^2 + \Sigma_K \mu^2_K$ (Zahn C. T., Physik, 1932, 33, 400). Часть III см. РЖХим, 1956, 71526.

М. Луферова

10363. Потери энергии, обусловленные полярными молекулами в поле переменного тока. Бхаттачария (Power loss by polar molecules in an a. c. field. Bhattacharyya H. P.), Nature, 1957, 179, № 4564, 831 (англ.)

Функции релаксации поляризации в случае потерь дебаевского типа $F_D \sim \exp(-t/r)$ и в случае резонансных потерь $F_r \sim \exp(-t/r)\cos(\omega_0 t + \varphi)$ (r — время релаксации, ω_0 — частота колебаний у положения равновесия) математически эквивалентны решению задачи о свободных колебаниях в условиях крит. и слабого затухания соответственно. Должна существовать также область релаксации поляризации, характеризующаяся условиями сильного затухания $F = C_1\exp(-m_1t) + C_2\exp(-m_2t)$; $m_1 \neq m_2$ — действительные постоянные. Затухание поляризации, даваемое F, медленнее, чем для F_D. Такой тип поляризации, по-видимому, осуществляется для небольшого числа твердых в-в, состоящих из больших молекул.

Т. Бирштейн

10364. О диэлектрической аномалии нормальных многоатомных спиртов в «воскообразном состоянии». Ида (On the dielectric anomaly *n*-higher-alcohols in the «waxy state». Ida Mitsuo), J. Phys. Soc. Japan, 1956, 11, № 10, 1121 (англ.)

Для выяснения причин аномально большой диэлектрич. проницаемости ε нормальных многоатомных спиртов при т-ре несколько ниже точки плавления исследована зависимость ε в цетиловом и октадециловом спирте от расстояния между электродами (от 1,2 до 6,7 *мм* при 2 и 0,6 *кгц*). Отсутствие зависимости указывает, что эффект не является поверхностным. Кривые зависимости $\varepsilon'' = \varepsilon''(\varepsilon')$ различны при охлаждении и нагревании образцов в диапазоне 40—55°. При нагревании кривая имеет вид дуги окружности, свидетельствующей о том, что диэлектрич. свойства спиртов связаны с ориентационной поляризацией. При охлаждении форма кривой зависит от т-ры и качественно может быть объяснена предположением, что с ростом т-ры и уменьшением частоты происходит ориентация всей молекулы, а не отдельной группы.

Т. Бирштейн

10365. Влияние метилзамещений в 2-3-4-5-6-положения на поляризуемость пиридинового кольца. Плокен (Influence des substitutions «méthyl» en 2-3-4-5-6 sur la polarisabilité du noyau pyridique. Ploquin Jean), Bull. Soc. pharmacie Bordeaux, 1956, 95, № 4, 177—180 (франц.)

Исследовано влияние CH_3-групп, присоединяемых в разные положения к молекуле пиридина, на поляризуемость молекулы. Так как гетероатом N электрофильный, а заместитель CH_3 — нуклеофильная группа, то присоединение CH_3 к разным атомам С-кольца по-разному влияет на подвижность π-электронов в кольце. Исследовать этот эффект при помощи инкрементов, т. е. путем вычисления отклонения мол. рефракции от аддитивной суммы атомных рефракций, нельзя, так как неопределенность в значении атомной рефракции атома N в пиридине (1,012—2,101) имеет тот же порядок величины, что и инкремент. Поэтому автор измерил мол. рефракции пиридина и его всевозможных моно-, ди-, три- и тетраметилпроизводных и вычислил отклонение ΔR_M — рефракции разных изомеров x-метилпиридина (x — число CH_3-групп) — от суммы рефракций $R_{C_5H_5N} + xR_{CH_4}$. Отклонение обусловлено различием подвижности π-электронов разных изомеров x-метилпиридина. Оказалось, что у монометилпиридина CH_3-группа в положениях 3 и 5 почти не влияет на поляризуемость, в положении 2, и 6 заметно увеличивает подвижность π-электронов, а, следовательно, и поляризуемость кольца. В положении 4 влияние CH_3-группы слабее, чем в положениях 2 и 6. У диметилпиридина 3,5-замещение почти не изменяет подвижности, так как эффекты сверхсопряжения CH_3-групп и атома N компенсируют друг друга. Наиболее сильно увеличивает подвижность 2,6- и 2,4-замещение. Введение группы CH_3 в положение 3 или 5 уже метилированного пиридина сильно уменьшает подвижность π-электронов и величина ΔR_M даже отрицательна у 2-3-5- и 3-4-5-метилпиридинов.

Э. Бютнер

10366. Кристаллооптическое определение строения комплексных соединений платины. Бацанов С. С., Бокий Г. Б., Вестн. Моск. университета. Сер. матем., механ., астрон., физ., химии, 1957, № 2, 3—14

Описана методика рефрактометрич. определения строения кристаллич. соединений Pt. Определение типа изомерии основано на сравнении показателей преломления, вычисленных для предположений о *цис*- и *транс*-строении исследуемого в-ва и измеренных экспериментально. Приведенные примеры показывают, что изомерия соединения 2 и 4-валентной Pt может быть определена достаточно надежно. Использовав взаимозависимость межатомных расстояний и связевых рефракций (РЖХим, 1955, 33890), определены длины связей Pt— галоид, Pt—NH_3 и Pt—NO_2, находящиеся в хорошем соответствии с рентгеновскими данными. Рефракции связей были использованы также для колич. характеристики взаимного влияния атомов во внутренней сфере комплексных соединений Pt.

С. Бацанов

10367. Оптическая активность моноамида (—)-N-1-фенилэтилфталевой кислоты и ее солей. Харт, Манн (The optical rotation of (—)-N-1-phenylethylphthalamic acid and its salts. Hart F. A., Mann Frederick G.), J. Chem. Soc., 1957, June, 2828—2830 (англ.)

Исследована оптич. активность различных солей моноамида (—)-N-1-фенилэтилфталевой к-ты (I). Для 0,559%-ного р-ра I в этиловом спирте (II) $[M] = -130°$ (во всех случаях λ 5893 A). Соли приготовлялись путем осторожного добавления этанольного основания к холодному р-ру I в II, который затем выпаривался до сухого состояния в вакуумном эксикаторе при комнатной т-ре. Соли характеризуются следующей оптич. активностью Na (1,340%-ный р-р в II)

[α] = +0,56°. [*M*] = +1,6°; NH_4 (1,78%-ный р-р в водн. р-ре II с отношением объемов 13 : 87) [α] = —3,65°, [*M*] = —10,5°; *K* (1,3999 и 4,197%-ные р-ры в II) [α] = —13,8° и —21,3°, [*M*] = —42° и —66° соответственно. Наблюдаемую зависимость оптич. активности от вида катиона и конц-ии р-ра авторы объясняют влиянием этих факторов на равновесие, существующее в р-ре между свободным ионом фталамата и ионом, связанным электростатич. взаимодействием между положительным атомом N этого иона и отрицательным атомом O иона карбоксилата. Другое возможное объяснение, основанное не на электростатич. а на внутримолекулярной водородной связи, отвергается, так как ИК-спектр тщательно высушенной калийной соли I не подтверждает наличия этой связи. О. Птицын

10368. **Изучение зависимости оптической активности от химического строения. Часть XLIV. Вращательная дисперсия *о*-, *м*-, *п*-хлорфениламино-*d*-камфоры и фенил-, *о*-, *м*-, *п*-хлорофениламино-*d*-камфоры.** Сингх, Сетх (Studies on the dependence of optical activity on chemical constitution. Part XLIV. The rotatory dispersion of *o*-, *m*-, *p*-chlorophenylimino-*d*-camphors and phenyl-, *o*-, *m*-, *p*-chlorophenylamino-*d*-camphors. Singh Bawa Kartar, Seth Shanti Kumari, Miss), J. Indian Chem. Soc., 1956, 33, № 11, 821—837 (англ.)

Определена дисперсия вращения производных *о*-, *м*-, *п*-хлорфенилимино-*d*-камфоры и фенил-, *о*-, *м*-, *п*-хлорфениламино-*d*-камфоры в 7 р-рителях; найдено, что она подчиняется ур-нию Друде $[\alpha]^{t^\circ}_{\lambda} = k/(\lambda^2 - \lambda_0^2)$ и является, таким образом, «простой». Обсуждено влияние р-рителя и изомерии положения заместителя в бензольном кольце на вращающую силу рассмотренных соединений. Обсуждено также влияние сопряженных двойных связей на вращающую силу (выдающееся в этом ряду соединений) и на «характеристические» УФ-полосы поглощения. Часть XLIII см. РЖХим, 1957, 40348 Д. Б.

10369. **Магнитная восприимчивость некоторых «клатратных» соединений никеля.** Белова В. И., Сыркин Я. К., Авдеева А. И., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 7, 1488—1493

Измерена магнитная восприимчивость (МВ) клатратных соединений Ni общей ф-лы $Ni(CN)_2NH_3 \cdot M$, где M—C_6H_6, $C_6H_5NH_2$, C_4H_4NH, C_4H_4S, H_2O, и соединения $Ni(CN)_2C_5H_5N$. Молекулы, включенные в комплексное соединение $Ni(CN)_2NH_3$, почти не изменяют его магнитных свойств. В интервале т-р 77—300° K МВ соединений подчиняется закону Кюри. Эффективный магнитный момент равен 2,2—2,3 μ_B, что согласуется с наличием в структуре двух родов атомов Ni, как обнаружено на примере $Ni(CN)_2NH_3 \cdot C_6H_6$ (Rayner J. H., Powell H. M., J. Chem. Soc., 1952, (L) 319). Половина атомов Ni диамагнитна подобно Ni в $K_2Ni(CN)_4$. Эти атомы связаны с четырьмя атомами C групп CN, образуя квадрат. Другая половина атомов Ni связана с четырьмя атомами C групп CN и двумя атомами N молекул NH_3, давая октаэдр подобно Ni в гексаминах и тетраминах. Эти атомы Ni парамагнитны с μ(эфф.) порядка 3,2 μ_B. Высказано предположение, что аномальные магнитные свойства $Ni(CN)_2 \cdot nH_2O$ связаны с тем, что в структуре его также содержится два рода атомов Ni — диамагнитных с КЧ-4 и парамагнитных с КЧ-6. Высушивание разрушает октаэдрич. структуру и снижает парамагнетизм. В. Белова

10370. **Эфиры германия. Часть I. Парахоры и молекулярная структура.** Брэдли, Кей, Уордло (Germanium esters. Part I. Parachors and molecular structure. Bradley D. C., Kay L. J., Wardlaw W.), J. Chem. Soc., 1956, Dec., 4916—4926 (англ.)

Измерены плотность α и поверхностное натяжение γ при т-ре 20—40° $Ge(OR)_4$ (I), где R—CH_3, C_2H_5, *н*-C_3H_7, *изо*-C_3H_7, *н*-C_4H_9 (II), *изо*-C_4H_9 (III), *симм*-C_4H_9 (IV), *трет*-C_4H_9 (V), *н*-C_5H_{11}, $C(CH_3)_2C_2H_5$. Рассчитаны значения мол. объема *V* и парахора *P*. Установлено, что для каждого исследованного соединения значения α и γ являются линейной функцией т-ры, значения *P* не зависят от т-ры, причем $P/V_{25} \approx 2{,}19$. Для *н*-алкилортогерманатов с увеличением длины цепи заместителей α уменьшается; *P*, *V* и γ увеличиваются. Для *изо*-алкилортогерманатов максим. *V* и *P* соответствуют III. Подробный анализ по методу Гиблинга *P* для I, а также *н*-алкилортокарбонатов и *н*-алкилортосиликатов показал, что имеются значительные отклонения от аддитивности, которые увеличиваются с увеличением длины цепи алкила, а также с ее разветвлением. Для объяснения наблюдаемых отклонений построены и подробно разобраны модели молекул рассматриваемых эфиров. Рассчитано уменьшение *V*, вызванное пересечением объемов отдельных атомов. Показано, что вращение алкоксидной группы вокруг связи O — центральный атом затруднено во всех эфирах, начиная с метильных, причем особенно в метилортокарбонате. В *н*-алкилортогерманатах возникает большая потеря объема и одновременно вращение алкильных цепей сильно затруднено по сравнению с свободным вращением в углеводородах. В ортокарбонатах и ортосиликатах этот эффект выражен еще более резко. На примере бутилортогерманатов подробно разобрана связь *P* и *V* с разветвлением алкильной цепи и расположением заместителей и объяснено наблюдаемое уменьшение *P* в ряду V > IV > II > III. Авторы считают, что отношения *P* от аддитивности вызваны перекрыванием атомных объемов. Полученные результаты сопоставлены с работами Арбузова (Докл. АН СССР, 1948, 60, 599). С. Самойлов

10371 Д. **Температурная зависимость спектров поглощения и флуоресценции мерополярных ароматических соединений в органических растворителях.** Молль (Die Temperaturabhängigkeit der Absorptions und Fluoreszenzspektren meropolarer aromatischer Verbindungen in organischen Lösungsmitteln. Moll Franz. Diss., Dokt. Naturwiss., Techn. Hochsch. Stuttgart, 1957 (нем.)

См. также: Структура молекул по рентген. данным 10386, 10408, 10409, 10415, 10835. Спектры 10437, 10438, 10651, 10674, 10675, 10839, 11188, 11230. Магнитные св-ва 10650. Реакц. способность 11164. Межмол. взаимодействие и водородная связь 11160. Приборы для исслед. строения молекул 11086. Др. вопр. 10672

КРИСТАЛЛЫ

Редакторы *Э. А. Гилинская, А. Б. Нейдинг, А. Б. Шехтер*

10372. **Кристаллохимия гексаборидов металлов.** Жданов Г. С., Журавлев Н. Н., Степанова А. А., Уманский М. М., Кристаллография, 1957, 2, № 2, 289—290

Дан анализ структурных данных куб. гексаборидов (ГБ) MB_6 элементов II, III и IV групп. Показано, что параметр решетки ГБ линейно возрастает с увеличением атомного диаметра M, причем ГБ 2- и 3-валентных M отвечают 2 разные прямые. Рентгенографически определенные коэф. термич. расширения ГБ так

же линейно растут при увеличении атомного диаметра М (за исключением CeB_6, коэф. расширения которого больше, чем у всех других ГБ) и уменьшении валентности М. В. Нешпор

10373. **Кристаллическая структура и термическое разложение окиси алюминия и ее гидратов с точки зрения геометрии решетки. Шашвари, Залаи** (The crystal structure and thermal decomposition of alumina and alumina hydrates as regarded from the point of view of lattice geometry. Sasvári K., Zalai A.), Acta geol. Acad. sci. hung., 1957, 4, № 3-4, 415—466 (англ.; рез. русск.)

Исходя из принципов плотнейшей упаковки, рассмотрены кристаллич. структуры модификаций $Al(OH)_3$ и Al_2O_3. Обсуждаются изменения, происходящие в структурах модификаций $Al(OH)_3$ при дегидратации. Ю. Пятенко

10374. **Обработка фотометрических кривых рентгенограмм методом аппроксимации. Шиврин О. Н.**, Заводск. лаборатория, 1957, 23, № 8, 937—940

Предлагается метод обработки фотометрич. кривых рентгенограмм порошка, заключающийся в аппроксимации контура линии неразрешенного $K\alpha$-дублета равнобедренным треугольником. Результаты, полученные с помощью новой методики, обнаружили хорошую сходимость с данными существующих методов обработки результатов микрофотометрирования рентгенограмм. Ю. Пятенко

10375. **Цветная передача явлений, относящихся к невидимым областям спектра. Цветные лауэграммы. Барро, Барбеза** (Transposition en couleurs de phénomènes appartenant à des domaines spectraux invisibles. Diagrammes de Laue polychromes. Barraud J., Barbezat S.), Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr., 1957, 80, № 1-3, 1—17 (франц.)

Путем 3-цветного синтеза трех лауэграмм (Л), снимавшихся при различных напряжениях, получены цветные Л для NaCl, кварца, SiC. По мнению авторов, по предложенной методике получаются Л более совершенные, чем по методике, предложенной ранее (Takahashi S., Hirosaki Med. J., 1951, 2, 174; The Tohoku J. Exper. Med., 1952, 56, 43). Авторы считают, что в настоящее время цветные Л могут использоваться только для педагогич. целей. П. Зоркий

10376. **Плоскослойный метод в применении к глинам. Кано-Руис, Мак-Юан** (The flat-layer method applied to clays. Cano-Ruiz J., MacEwan D. M. C.), Clay Minerals Bull., 1956, 3, N 15, 40—43. Discuss., 43 (англ.)

Описано простое приспособление к держателю монокристального дифрактометра, позволяющее получать сфокусированные базальные отражения от ориентированных осадков глинистых минералов при экспозиции 5—10 мин. Б. Звягин

10377. **Параметр неупорядоченности p и расстояние между слоями (d_{002}) в синтетических высокографитизированных графитах. Лефельд** (Parameter of disorder p and the interlayer distance d_{002} in highly graphitised artificial graphites. Lefeld M.), Bull. Acad. polon. sci., 1957, Cl. 3, 5, N 5, 497—500 (англ.; рез. русск.)

Для 5 образцов синтетич. высокографитизированных графитов найдена линейная зависимость между величиной $d_{(002)}$ и степенью неупорядоченности p для p в пределах $0{,}05 < p < 0{,}5$. Величины p рассчитаны по форме дифракционной линии (112) в обратном пространстве, значения $d_{(002)}$ определены с точностью $\pm0{,}004$ А, с применением NaCl в качестве стандартного в-ва. Л. Разумова

10378. **К вопросу о графитизации углеродистых веществ. Зубко А. М., Спектор Е. З.**, Докл. АН СССР, 1957, 114, № 6, 1239—1241

Показано, что узкие дифракционные линии под углами 22°35′, 33°, 41°45′, обнаруживаемые на рентгенограммах ряда коксов, подвергнутых обжигу при 1700—1800° и затем тщательно обеззоленных, принадлежат α-твердому р-ру Si (10—13%) в Fe. Положение этих линий близко к положению линий графита, что может послужить источником ошибочных выводов о характере графитизации. Л. Разумова

10379. **ε-Фаза карбида железа. Окэтани, Нагакура** (鉄炭化物のε-相. 桶谷繁雄, 長倉繁麿), 科學, Кагаку, 1955, 25, № 12, 638 (японск.)

10380. **О соединении Ni_3B в сплавах никель-бор. Блок Н. И., Козлова М. Н., Лашко Н. Ф., Шпунт К. Я.**, Докл. АН СССР, 1957, 113, № 4, 811—812

Борид Ni_3B (I) выделен хим. или электролитич. путем (растворением в разб. H_2SO_4 или анодным растворением) из 2-фазных эвтектич. сплавов Ni-B (от 0,01 до 2,5% B). I — твердое в-во черного цвета, не растворим в разб. H_2SO_4 (1 : 2) и очень мало растворим в конц. и разб. HCl. Растворяется при длительном нагревании в конц. H_2SO_4. Легко растворяется в HNO_3 и царской водке, а также в H_2SO_4 и HCl в присутствии окислителей (H_2O_2). Приведены значения d и I линий порошкограммы. В. Нешпор

10381. **Рентгенографическое исследование $FeSe_x$. II. Окадзаки, Хиракава** ($FeSe_x$ のX線的研究. II. 岡崎篤 平川金四郎), 物性論研究, Буссэйрон кэнкю, 1955, № 90, 59—60 (японск.)

Продолжено исследование структуры $FeSe_x$ (часть 1, РЖХим, 1957, 40383). Определены параметры решетки Fe_3Se_4: A 6,16, B 3,51, C $2c$ 11,1, β 92,0°, ρ (изм.) 6,58, ρ(выч.) 6,63, Z-2, ф. гр. C^1_{2h}. Указано возможное расположение дефектов в катионной решетке. Л. Лобачев

10382. **Тетрафторид урана UF_4. Шанкар, Кхубчандани, Падманабхан** (Uranium tetrafluoride, UF_4. Shankar Jagdish, Khubchandani P. G., Padmanabhan V. M.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 9, 1374 (англ.)

Приведены данные порошкограммы UF_4. Параметры монокл. решетки: a 12,73, b 10,75, c 8,43 А, β 126°20′, ρ (выч.) 6,72, $Z = 12$, ф. гр. $C\,2/c$. Показатели преломления: n_p 1,500, n_m 1,584, n_g 1,596, $2V = (-)40°$. Э. Г.

10383. **Уточнение кристаллической структуры гидрата гидроокиси лития. Рабо, Ге** (Raffinement de la structure cristalline de l'hydrate de lithine LiOH, H_2O. Rabaud H., Gay R.), Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr., 1957, 80, № 4-6, 166—180 (франц.)

См. РЖХим, 1957, 73760

10384. **Структура нитридов кремния и германия. Поппер, Радледен** (Structure of the nitrides of silicon and germanium. Popper P., Ruddlesden S. N.), Nature, 1957, 179, № 4570, 1129 (англ.)

Установлено существование двух фаз (I и II) для нитридов Si и Ge. По-видимому, обе фазы имеют один и тот же состав M_3N_4. Фазы I имеют ромбич. структуру с параметрами решетки (в скобках для Ge_3N_4): a 3,88 (4,10), b 6,71 (7,10); c 3,64 (3,94) А. Для фаз II установлена ромбоэдрич. структура типа Be_2SiO_4 с параметрами решетки (в скобках для Ge_3N_4): a 8,15, (8,62) А; α 108,0° (108,0°). Высокое электросопротивление Si_3N_4 ($>10^{12}$ *ом см*) позволяет предполагать, что это соединение имеет насыщ. валентности. В. Нешпор

10385. **Кристаллические структуры нитрида кремния. Харди, Джэк** (Crystal structures of silicon nitride. Hardie D., Jack K. H.), Nature, 1957, 180, № 4581, 332—333 (англ.)

Рентгенографическое исследование кристаллич. структуры α-Si_3N_4 (I) и β-Si_3N_4 (II) проведено методом порошка. Параметры решетки: I a 7,748, c 5,617 А, $Z = 4$, ф. гр. $P31c$; II a 7,608, c 2,9107 А, Z = 2, ф. гр. $P\,6_3/m$.

Для II приведены координаты атомов: N_1 в 2(*c*) 1/3 2/3 1/4, N в 6 (*h*) *xy* 1/4, *x* 0,333, *y* 0,033, Si в 6 (*h*) *x* 0,172, *y* —0,231. Структура II может быть выведена из структуры фенакита Be_2SiO_4 (Bragg W. L., Zachariasen W. H., Z. Kristallogr., 1930, 72, 518), в которой атомы O и Be замещены соответственно на N и Si. Тетраэдры SiN_4 почти правильные, расстояния Si — N 1,72—1,75 A. Отличие структуры I от структуры II состоит в ином способе сочленения тетраэдров SiN_4. Ю. Пятенко

10386. Кристаллическая и молекулярная структура B_2Cl_4. Атодзи, Уитли, Липском (Crystal and molecular structure of diboron tetrachloride, B_2Cl_4. Atoji Masao, Wheatley Peter J., Lipscomb William N.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 1, 196—199 (англ.)

Рентгенографическое исследование монокристаллов B_2Cl_4 проведено при — 165° (λ Mo - K_α). Параметры ромбич. решетки: *a* 11.900, *b* 6,281, *c* 7,690 A, ρ (рент). 1,889, Z=4, ф. гр. *Pbca*. Симметрия молекулы $Cl_2B — BCl_2$ в кристалле I. Координаты атомов определены по трехмерным рядам электронной плотности. Для уточнения положения атома B рассчитывались 3 приближения дифференциального разностного синтеза (вычиталась доля, рассеиваемая атомами Cl). Координаты атомов: Cl_1 *x* 0,0897, *y*—0,2356, *z* 0,1815; $Cl_{(2)}$—0,1474, —0,2252, 0,0502; B —0,0140, —0,1168, 0,0584. В пределах ошибок опыта молекула плоская. Точность определения межатомных расстояний и валентных углов: C — C ±0,002, C — B ±0,021, B — B ±0,048 A, ∠Cl — B — Cl ±1,3°, ∠Cl — B — B ±1,1°. Межатомные расстояния и валентные углы: $Cl_{(1)}$ — B 1,725, $C_{(2)}$ — B 1,730, B — B 1,752 A, $Cl_{(1)}$.....$Cl_{(2)}$ 3,000, $Cl_{(1)}$...$Cl^-_{(2)}$ 3,468 A, ∠$Cl_{(1)}$— B — $Cl_{(2)}$ 120,5°, $Cl_{(1)}$ — B — B′ 120,5°, ∠$Cl_{(2)}$ — B — B′ 119,0°. Кратчайшие молекулярные расстояния: Cl...Cl 3,61, 3,75, 3,85, 3,86, 3,87, 3,94, 3,98, 4,01; Cl... B 3,25, 3,28 A. Кристаллы построены по типу молекулярных. Однако прямые, соединяющие атомы Cl... B (3,25 и 3,28A), составляют с плоскостью молекулы угол 86°, что предполагает существование очень слабого π-комплекса. Т. Хоцянова

10387. Кристаллографические данные для KCNO и KN_3. Рамачандра-Рао, Гофман (Crystallographic data of KCNO and KN_3. Ramachandra Rao C. N., Hoffman C. W. W.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, BC16, № 6, B267—B268 (англ.)

Сравнением рентгеновских дифракционных картин (дифрактометр с Г.— М.-счетчиком; λ Cu) KCNO, KN_3 и KO_3 установлена структурная близость этих соединений. Ю. Пятенко

10388. Влияние присутствия магния на переход арагонит — кальцит и на спекание кальцита. Монданж (Influence de la présence du magnésium sur la transformation aragonite-calcite et sur le frittage de la calcite. Mondange Hélène), C. r. Acad. sci., 1957, 244, № 12, 1648—1651 (франц.)

Дилатометрически и рентгенографически (метод порошка) изучено влияние примеси Mg на переход арагонит (I) — кальцит (II). Найдено, что присутствие Mg стабилизирует I, повышая т-ру перехода от 400 до 450°, и значительно увеличивает спекание II (энергия активации 70 *ккал/моль*). П. Зоркий

10389. Внедрение Cr_2O_3 в решетку α-Al_2O_3. Хельмбольдт (Einbau von Cr_2O_3 in das α-Al_2O_3-Gitter. Helmboldt O.), Neues Jahrb. Mineral. Monatsch., 1957, № 4, 94—96 (нем.)

Произведены прецизионные рентгеновские измерения параметра решетки α-Al_2O_3, содержащей 0,67—23,08 мол.% Cr_2O_3. В отличие от данных других авторов (РЖХим, 1956, 31791) уже при самых малых конц-иях Cr_2O_3 обнаружено линейное увеличение параметра решетки α-Al_2O_3 с возрастанием конц-ии Cr_2O_3. Значение параметра (kX): при 0 мол.% Cr_2O_3 4,7480, при 0,67 мол.% Cr_2O_3 4,7493, при 1,47 мол.% Cr_2O_3 4,7516, при 23,08 мол.% Cr_2O_3 4,8025. А. Хейнман

10390. О новом соединении в системе NaF — AlF_3. Машовец В. П., Белецкий М. С., Саксонов Ю. Г., Свобода Р. В., Докл. АН СССР, 1957, 113, № 6, 1290—1292

Помимо ранее известных криолита и хиолита, в системе NaF — AlF_3 обнаружено новое соединение $NaAlF_4$ в конденсате возгонов, полученных при плавке криолитоглиноземных расплавов в атмосфере Ar при 1020°. $NaAlF_4$ кристаллизуется в тетрагон. сингонии (ф. гр. *P 4/mmm*) с параметрами решетки *a* 3,48 и *c* 6,29 A и изоморфно соединениям $MAlF_4$, где M — Rb, Tl, K или NH_4. По-видимому, повышенная поляризация F^- в $NaAlF_4$, обусловленная малой величиной радиуса иона Na, является причиной неустойчивости этого соединения по сравнению с другими изоморфными тетрафторалюминатами. В. Нешпор

10391. О замещении бария редкоземельными элементами в гексаферрите BaO · $6Fe_2O_3$. Дешан, Берто (Sur la substitution de baryum par une terre rare dans l'hexaferrite BaO, $6Fe_2O_3$. Deschamps André, Bertaut Félix), C. r. Acad. sci., 1957, 244, № 25, 3069—3072 (франц.)

Найдено, что Ba в BaO · $6Fe_2O_3$ может частично замещаться La, Pr, Nd, Sm и Eu с образованием $Ba_{1-x}Me_x$ $Fe_{12}O_{19}$. При 1400° значения *x*, отвечающие предельной растворимости, равны соответственно 0,7, 0,4, 0,3, 0,1, 0,1. Параметры гексагон. решетки уменьшаются пропорционально изменению *x*. Средние ионные радиусы $\bar{r} = x \cdot r_{Me} + (1 - x)\, r_{Ba}$ возрастают при переходе от La к Eu. П. Зоркий

10392. Точное определение параметров ячейки магнетита. Баста (Accurate determination of the cell dimensions of magnetite. Basta E. Z.), Mineral. Mag., 1957, 31, № 237, 431—442 (англ.)

Проведено прецизионное рентгенографич. определение параметра решетки *a* природных магнетитов (I); исследование велось очень тщательно с применением новейших методов расчета рентгенограмм порошка. Для наиболее «чистого» из имевшихся в распоряжении образцов I состава $Fe^{2+}_{1,024}$ $Mg^{2+}_{0,010}$ $Fe^{3+}_{1,984}$ $O_{4,000}$ при 18° получено значение *a* 8,3963 ± 0,0005 A. Обсуждаются факторы, влияющие на параметр *a:* изоморфные замещения, а также возможная дефектность структуры I. Ю. Пятенко

10393. Ортофосфат тория $Th_3(PO_4)_4$. Шанкар, Кхубчандани (Thorium orthophosphate, $Th_3(PO_4)_4$. Shankar Jagdish, Khubchandani P. G.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 9, 1375 (англ.)

Приведены данные порошкограммы $Th_3(PO_4)_4$. Параметры монокл. решетки: *a* 10,55, *b* 10,66, *c* 8,80 A, β 106°41′, Z = 2, ф. гр. *P*2, *Pm* или *P*2/*m*. Э. Г.

10394. Элементарная ячейка и пространственная группа $NaHgCl_3 \cdot 2H_2O$. Нинкович (Die Elementarzelle und die Raumgruppe von Natrium Quecksilber (II) chlorid-Dihydrat. Ninković Dragoslav V.), Bull. Inst. Nucl. Sci., 1957, 7, 81—82 (нем.)

Проведено рентгенографич. исследование кристаллов $NaHgCl_3 \cdot 2H_2O$. Параметры решетки: *a* 9,372, *b* 4,037, *c* 18,71A, ρ (эксп.) 3,31, Z = 4, ф. гр. *Pnma;* приведены значения *I* и *d* линий порошкограммы. Ю. Пятенко

10395. О Cs_2ZnCl_4. Брелер (Über das Cs_2ZnCl_4. Brehler Bruno), Z. Kristallogr., 1957, 109, № 1, 68—72 (нем.; рез. англ.)

Проведено гониометрич., оптич. и рентгенографич. (метод порошка) исследование структуры Cs_2ZnCl_4. Кристаллы получены выпариванием водн. р-ра смеси 2CsCl + $ZnCl_2$ в виде призм с преобладанием формы {010}. Кристаллы двуосны с 2*V* ≈ (+) 36°. Показатели прелом-

ления: n_p 1,589, n_m 1,590, n_g 1,600. Кристаллы показывают ясную спайность по (010) и более слабую по (100). Обнаружено, что соединение изоструктурно с Cs_2CoCl_4 (РЖХим, 1955, 36729) и относится к структурному типу K_2SO_4. Л. Школьникова

10396. **О структуре полисиликатов лития $(Li_2SiO_3)_x$. Земан** (Über die Struktur des Lithiumpolysilikates $(Li_2SiO_3)_x$. Seemann Hans), Abhandl. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin. Kl. Chem., Biol. und Geol., 1955 (1957), № 7, 113—116 (нем.)

Проведено рентгеноструктурное (методы вращения и колебания) исследование кристаллов $(Li_2SiO_3)_x$ (т. пл. 1201 ± 1°), полученных сплавлением Li_2CO_3 и SiO_2 в Pt-тигле. Кристаллы ромбич. с параметрами решетки: *a* 9,36, *b* 5,39, *c* 4,67 А, ϱ(изм.) 2,520, ϱ(рент.) 2,535, *Z* = 4, ф. гр. $Cmc2_1$ (наличие пьезоэлектрич. эффекта). Координаты *x* и *y* найдены из центросимметричных проекций Паттерсона и Фурье (001) и из разностных синтезов. Координаты *z* получены методом проб: сравнением со сходной структурой $(Na_2SiO_3)_x$ (Grund A., Pizy M., Acta crystallogr., 1952, 5, 837). Фактор достоверности *R* 0,26. Координаты атомов: Si *x* 0,000, *y* 0,164, *z* 0,537; Li 0,160, 0,320, 0,000; $O_{(1)}$ 0,141, 0,321, 0,450; $O_{(2)}$ 0,000, 0,100, 0,860. Межатомные расстояния (в А): Si — O 1,55—1,65, Li — O 2,02—2,58, O — O 2,58—2,66. Структура содержит бесконечные цепочечные анионы $(SiO_3)_x$, обладающие плоскостью симметрии и лежащие в направлении оси *c*. Атом Li находится в одной из вершин тригональной дипирамиды из атомов O (к. ч. в отношении атомов O равно 4). Л. Школьникова

10397. **Пространственная группа и некоторые данные о кристаллической структуре гексагидрата нитрата уранила $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Шашвари** (The space-group and some data on the crystal structure of uranylnitrate hexahydrate $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Sasvári K.), Acta geol. Acad. sci. hung., 1957, 4, № 3-4, 467—468 (англ.)

Приводятся результаты предварительного рентгенографич. исследования кристаллич. структуры $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (I). Исследованием подтверждена правильность ранее определенных параметров решетки (Pauling L., Dickinson R. G., Amer. Chem. Soc., 1924, 46, 1615) и установлена ф. гр. I C_{2v}^{12} в аспекте $A2_1ma$ (наличие пьезоэлектрич. эффекта). Анализ интенсивностей показал, что координаты *z* атомов U и части атомов O близки к 1/8. Ю. Пятенко

10398. **Кристаллическая структура гердерита, датолита и гадолинита. Павлов П. В., Белов Н. В.** Докл. АН СССР, 1957, 114, № 4, 884—887

Проведено рентгенографич. исследование минералов гердерита $CaBePO_4F$ (I), датолита $CaBSiO_4OH$ (II) и гадолинита $FeY_2Be_2Si_2O_{10}$ (III); структуры определены с использованием прямых методов анализа: неравенств и статистич. метода. В результате исследования определены координаты *x*, *y* и *z* атомов в структурах I и II, а также координаты *x* и *y* атомов в структуре III. Доказана изоструктурность I, II и III, причем одновременно подтверждена правильность предыдущего структурного исследования II (РЖХим, 1953, 1396). Межатомные расстояния в I: P — O 1,51—1,57; Be — O 1,55—1,67; Be — F 1,67; Ca — O 2,40—2,70 А. Структура I «двухэтажная» (в проекции на *xy*): нижний «этаж» образован Ca-полиэдрами (8-вершинники в виде скрученных кубов), соединенными друг с другом по ребрам, верхний — тетраэдрами PO_4 и BeO_3F. Ю. Пятенко

10399. **Кристаллические модификации $NaAlSi_3O_8$. Маккензи** (The crystalline modifications of $NaAlSi_3O_8$. Mackenzie Wm. Scott), Amer. J. Sci., 1957, 255, № 7, 481—516 (англ.)

Проведено рентгенографич. исследование большого кол-ва образцов синтетич. альбита, полученных при раскристаллизации гомог. стекла состава $NaAlSi_3O_8$; синтез проводился под давлением в присутствии паров H_2O. Основное условие кристаллизации образцов данной серии — постоянство двух из трех переменных: т-ры (*T*), времени кристаллизации (*t*) и давления паров H_2O (*p*). Изучено влияние условий раскристаллизации стекла на степень упорядоченности структуры образующегося альбита. Исследование проведено методом порошка, отражения регистрировались на ионизационном дифрактометре. В качестве критерия упорядоченности было принято, что для «низкотемпературного» альбита (I), находящегося в устойчивом состоянии, разность (*R*) удвоенных углов отражения (для Cu-K_α) $2\theta_{131}-2\theta_{1\bar{3}1}$ равна 1,06°, а для «высокотемпературного» альбита (II) равна 2,03° (Tuttl O. F., Bowen N. L., J. Geol., 1950, 58, 572—583). В результате исследования были определены значения *R* для всех образцов и построены соответствующие графики зависимости. Установлено, что I устойчив при т-рах < 450°, а II при > 1000°, причем в интервале 450—1000° существует серия промежуточных форм между I и II со значениями *R*, лежащими в интервале 1,06—2,03°. При длительном нагревании уже кристаллич. образца $NaAlSi_3O_8$ при значениях *T* и *p*, отличающихся от тех, при которых происходила первичная раскристаллизация, свойства получаемого продукта (напр., величины *R*) отличны от свойств, которыми обладает образец, если его получить непосредственной раскристаллизацией стекла при этих *T* и *p*. Подчеркивается, что в природных альбитах присутствие Ca влияет на значение *R*. Ю. Пятенко

10400. **Рентгенографическое исследование термической обработки каолинита. Митра** (X-ray diffraction study of the heat treatment of kaolinite. Mitra G. B.), Indian J. Phys., 1957, 31, № 6, 324—328 (англ.)

Проведено рентгенографич. (метод порошка) исследование образцов индийского каолинита, подвергнутых нагреванию в течение 8 час. при 510 (I), 682 (II) и 1050° (III). Сопоставлены величины *I*(*nkl*) образцов I—III и ненагретого каолинита. Показано, что при нагревании происходит постепенное разрушение различных плоскостей решетки за счет дегидратации, что приводит к уменьшению интенсивности и даже к исчезновению ряда рефлексов на рентгенограммах I и II. В образцах III появляется новая фаза, оказавшаяся муллитом, а также образуется расплавленная SiO_2. Ю. Пятенко

10401. **Предварительное рентгенографическое исследование неферроэлектрических фаз соли Рошеля. Мацци, Йона, Пепинский** (Preliminary X-ray study of the nonferroelectric phases of rochelle salt. Mazzi F., Jona F., Pepinsky R.), Z. Kristallogr., 1957, 108, № 5-6, 359—374 (англ.; рез. нем.)

Проведено рентгенографич. исследование сегнетовой соли $NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ при различных т-рах, причем детальному изучению были подвергнуты 2 несегнетоэлектр. фазы, существующие по обеим сторонам температурного интервала, соответствующего сегнетоэлектрич. области, а именно: при т-рах +35° (I) и —64° (II). Эксперим. данные получены методом Вейссенберга, тонкая структура фаз I и II изучена по проекции электронной плотности (методом последовательного приближения) на (001). Знаки *F*(*hko*) определены на основе структурных данных при комнатной т-ре (Beevers C. A., Hughes W., Proc. Roy. Soc. 1941, A177, 251). В результате исследования установлены координаты атомов в структурах I и II, а также термич. коэф. *B*. Проведен анализ изменения координат атомов и

межатомных расстояний в структурах при изменении т-ры. Исследован характер тепловых колебаний различных атомов и в первую очередь атомов O и K. Ю. Пятенко

10402. **Рентгенографическое исследование превращений стеаратов и лауратов свинца в зависимости от температуры. Трийа, Барбеза, Жакко** (Etude aux rayons X des transformations du stéarate et du laurate de plomb en fonction de la température. Trillat Jean-Jacques, Barbezat Suzanne, Jacquet Annick), C. r. Acad. sci., 1956, **243**, № 1, 71—73 (франц.)

Определены условия образования и структурные модификации стеаратов и лауратов Pb с помощью рентгеновского спектрографа, конструкция которого была ранее описана (РЖХим, 1957, 74785). Стеарат Pb в интервале от комнатной т-ры до 200° существует в виде 3 кристаллич. форм и одной аморфной, а лаурат Pb в том же интервале т-р — в виде 6 форм, в том числе одной аморфной. Авторы предполагают, что указанные формы характеризуются различным наклоном молекул. Г. Гольдер

10403. **Элементарная ячейка и пространственная группа гексабромтеллуреата аммония. Манойлович** (Die Elementarzelle und die Raumgruppe von Ammonium Hexabromotellurit. Manojlović Ljubica M.), Bull. Inst. Nucl. Sci., 1957, **7**, 79—80 (нем.)

Приводятся результаты рентгенографич. исследования $(NH_4)_2TeBr_6$. Параметр решетки: *a* 10,73 A, $Z = 4$, ф. гр. *Fm3m*; структурный тип K_2PtCl_6. Даны величины *I* и *d(hkl)* линий порошкограммы. Ю. Пятенко

10404. **Соединения хлорида серебра с тиомочевиной. Нарделли, Кавалька, Брайбанти** (Combinazioni fra cloruro di argento e tiourea. Nardelli Mario, Cavalca Luigi, Braibanti Antonio), Gazz. chim. ital., 1957, **87**, № 7-8, 907—911 (итал.)

Рентгенографически (методы вращения и Вейссенберга) исследованы $Ag[SC(NH_2)_2]_2Cl$ (I) и $Ag[SC(NH_2)_2]_3$ (II). Параметры решетки: I монокл., *a* 5,86, *b* 8,24, *c* 36, 70 A, β 92,5°, ϱ (изм.) 2,14, ϱ (выч.) 2,22, $Z = 8$, ф. гр. $P2_1c$; II трикл., *a* 6,17, *b* 9,93, *c* 11,14 A, α 100,7°, β 91,9°, γ 105,8°, ϱ (изм.) 1,98, ϱ (выч.) 1,89, $Z = 2$. Резюме авторов

10405. **Применение метода Липсона в исследовании симметрии кристаллов $BaBOF_3$. Чакрабурти** (An application of Lipson's method in the study of the crystal system of $BaBOF_3$. Chackraburtty D. M.), Indian J. Phys., 1957, **31**, № 5, 235—241 (англ.)

Рентгенографически (метод порошка, λ Cu-K_α) изучены кристаллы $BaBOF_3$. Для точного (±0,0002) определения $\sin^2\Theta$ использовался метод Липсона (Lipson H., Acta crystallogr., 1949, 43). Индицирование линий производилось по ранее описанному методу (Hesse R., Acta Crystallogr., 1948, **1**, 200; Stosick A. J., Acta crystallogr., 2, 271). Параметры ромбич. решетки: *a* 8,78, *b* 5,41, *c* 7,16 A, ϱ (эксп.) 4,25, $Z = 4$, ф. гр. *Pnma*. П. З.

10406. **Кристаллическая структура *цис*-$[Pt(NH_3)_2(SCN)_2]$. Блейделис Я. М.,** Кристаллография, 1957, **2**, № 2, 278—280

Проведено рентгеноструктурное исследование *цис*-$[Pt(NH_3)_2(SCN)_2]$. Кристаллы двуосные, $2V = 90°$. Показатели преломления: n_g 1,828, n_m 1,780, n_p 1,730. Параметры ромбич. решетки: *a* 13,74, *b* 8,06, *c* 13,71 kX, ϱ (изм.) 3,05, $Z = 8$, ф. гр. *Pbcn*. Положение атомов определено по проекциям Паттерсона и Фурье. Вероятная ошибка в определении координат: Pt 0,02, S 0,05, NH_3 0,15, C 0,20, N 020 kX. Межатомные расстояния (в A) и валентные углы: Pt — S 2,29—2,31, Pt — NH_3 2,0, S — S 3,23, NH_3 — NH_3 2,75, S — NH_3 3,00 и 3,20, S — C 1,55—1,56, C — N 1,24—1,30, S — Pt — S 88—89°, NH_3 — Pt — NH_3 87°, NH_3 — Pt — S 95°. Структура молекулярная. Адденды образуют вокруг атома Pt искаженный квадрат. Роданидные группы линейны, присоединяются к атому Pt атомами S и образуют с плоскостью комплекса угол ~ 70°. Комплексы располагаются друг над другом, образуя колонки, вытянутые вдоль оси *b*. В каждой колонке повороты комплексов в их плоскостях чередуются. Подтверждено *цис*-строение молекулы. Л. Школьникова

10407. **Рентгеноструктурное исследование *цис*-диаминдироданида двухвалентной платины. Блейделис Я. Я.,** Latv. PSR zinātņu akad. vēstis, Изв. АН ЛатвССР, 1957, № 1, 121—136 (рез. лат.)

См. также пред. реф.

10408. **Рентгеноструктурное исследование *транс*-диаминдироданида двухвалентной платины. Блейделис Я. Я., Бокий Г. Б.,** Latv. PSR zinātņu Akad. vēstis, Изв. АН ЛатвССР, 1957, № 3, 133—146 (рез. лат.)

Проведено оптич. и рентгенографич. (методы колебания и фотографирования обратной решетки, λ Cu и λ Mo) исследование кристаллов *транс* - $[Pt(NH_3)_2(SCN)_2]$. Оптич. данные: погасание косое (8—10°), n_p 1,625, n_m 1,737, n_g 1,990. Параметры решетки: монокл., *a* 7,31, *b* 8,27, *c* 13,27 *k*X, β 90°, ρ (пикн.) 2,90, ρ (рент.) 2,88, $Z = 4$, ф. гр. $P2_1/n$. Построены проекции $P(u0w)$, $P(0vw)$, $\rho(x0z)$ и $\rho(0yz)$, из которых определены координаты всех атомов. Факторы сходимости: R_{xz} 0,21, R_{yz} 0,30. Точность определения координат атомов (в kX): 0,02 для Pt и 0,05 для S. Структура молекулярна; к. ч. Pt равно 4. Группа SCN линейна и образует с плоскостью комплекса углы 78° и 72°; межатомные расстояния (в kX): $S_{(1)} — C_{(1)}$ 1,60, $C_{(1)} — N_{(1)}$ 1,25, $S_{(2)} — C_{(2)}$ 1,59, $C_{(2)} — N_{(2)}$ 1,30. Ближайшие межмолекулярные расстояния: $NH_{3(2)} — N_{(2)}$ 3,06, $N_{(2)} — S_{(1)}$ 3,86, $NH_{3(1)} — S_{(1)}$ 3,46, $NH_{3(2)} — N_{(1)}$ 2,70, $S_{(2)} — S_{(1)}$ 4,15. Объем молекулы 129,3 kX^3, коэф. упаковки 0,65. Результаты сравниваются с данными, полученными ранее для *цис*-изомера (см. пред. реф.). П. Зоркий

10409. **Кристаллическая структура *транс*-диаминдироданида двухвалентной платины. Блейделис Я. Я., Бокий Г. Б.,** Кристаллография, 1957, **2**, № 2, 281—283

См. также пред. реф.

10410. **Кристаллическая структура комплекса $6Pb(NO_3)_2 \cdot 32SC(NH_2)_2$. Бру, Перес-Родригес, Куберо, Морено** (Estructura cristalina del complejo $6(NO_3)_2Pb \cdot 32SC(NH_2)_2$. Bru L., Perez Rodriguez M., Cubero M., Moreno E.), An. Real soc. esp. fís. y quím., 1957, **A53**, № 3-4, 59-66 (исп.; рез. англ.)

Проведено рентгенографич. исследование в-ва, образующегося при колич. определении Pb и полученного смешением насыщ. р-ра $Cs(NH_2)_2$ с равным объемом р-ра соли Pb в среде 2 н. HNO_3. Ф-лы, ранее приписывавшиеся комплексу: $2Pb(NO_3)_2 \cdot 11SC(NH_2)_2$ (Mahr C., Ohle H., Z. anorgan. und allgem. Chem., 1937, **234**, 224) и $2Pb(NO_3)_2 \cdot 12SC(NH_2)_2$ (Harworth R. C., Mamm F. G., J. Chem. Soc., 1943, 661). Кристаллы — тетрагон., *a* 10,38, *c* 24,6A, $Z = 1$, ф. гр. *P4/mcc*. Расчет и расшифровка синтезов Паттерсона $P(xy0)$ и $P(00z)$ сделали возможным определить число атомов Pb и дать ф-лу, удовлетворяющую кристаллографич. и хим. данным. Эта ф-ла: $6Pb(NO_3)_2 \cdot 32SC(NH_2)_2$. Т. Хоцянова

10411. **Исследование двойных сульфатов алюминия и органических оснований. Сообщение I. Квасцы гидроксиламмония и гидразония. Феррари, Кавалька, Чинджи** (Ricerche sui solfati doppi di alluminio e di basi organiche. Nota I. Gli allumi di idrossilammonio e di idrazonio. Ferrari Adolfo, Cavalca Luigi, Cingi Marina), Gazz. chim. ital., 1957, **87**, № 5, 648—650 (итал.)

Попытки получить соединения состава: $[(CH_3)_2NH_2]Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, $[(CH_3)_3NH]Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, $[(CH_3)_4N]Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, $[(C_2H_5)_2NH_2]Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, $[(C_2H_5)_3NH]Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, оказались безуспешными. Выделенные в-ва оказались смесью кристаллов $[CH_3NH_3]Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ и $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ или содержали только последнее соединение. Получены квасцы состава: $[NH_3(OH)]Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ **(I)**, $[H_2N \cdot NH_3]Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ **(II)**. Оба соединения образуют куб. кристаллы: *a* 12,309 A **(I)**, 12,408 A **(II)**, $Z = 4$, ф. гр. *P a* 3 (характерна для всех исследованных до сих пор квасцов). Возможна принадлежность этих в-в к группе β-квасцов. Т. Хоцянова

10412. **Гексахлорантимонаты алкиламмония. Феррари, Кавалька, Чинджи, Маньяно** (Esacloroantimoniati di alchilammonio. Ferrari Adolfo, Cavalca Luigi, Cingi Marina, Magnano Giorgio), Gazz. chim. ital., 1957, **87**, № 5, 651—658 (англ.)

Соединение $[(CH_3)_2NH_2]SbCl_6$ **(I)** получено в результате сливания стехиометрич. кол-в горячего, сильно подкисленного HCl р-ра $HSbCl_6$ и горячего р-ра $(CH_3)_2NH_2 \cdot Cl$. I образует ромбич. кристаллы: *a* 7,55, *b* 9,84, *c* 7,99 A, $\varrho_{рент}$ 2,13, $Z = 2$, ф. гр. C^{20}_{2v}. Соединение $[(CH_3)_4N]SbCl_6$ (метод получения тот же, что для I) образует куб. кристаллы: *a* 11, 60 A, $Z = 4$, ϱ(рент.) 1,74, ф. гр. *T* (4). Комплексные ионы $[(CH_3)_4N]^+$ и $[SbCl_6]^-$ размещаются с образованием структуры типа NaCl. Методом проб можно подобрать несколько вариантов структуры первого приближения. Т. Х.

10413. **Рентгенографическое исследование двухкомпонентной смеси амидов жирных кислот. Курода** (脂肪酸アミド二成分系混合物の X 線的研究.黒田孝一), **日本化學雜誌,** Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 2, 239—241 (японск.)

10414. **Кристаллографические данные для диоксибензохинонов. Бауэр** (Krystalografická data dihydroxybenzochinonů. Bauer Jaroslav), Chem. listy, 1957, 51, № 3, 511—514 (чешск.)

Кристаллооптически (под поляризационным микроскопом) изучены соединения типа n-$C_6H_4O_2(OR)_2$, где R = H **(I)**, CH_3 **(II)** и K **(III)**. В случае I обнаружены 2 модификации: монокл. и трикл.; **II** и **III** кристаллизуются в трикл. сингонии. Указаны углы погасаний. Приведены данные порошкограмм. Э. Г.

10415. **Кристаллическая структура 2-метил-5-аминотетразола. Брайден** (The crystal structure of 2-methyl-5-aminotetrazole. Bryden John H.), Acta crystallogr., 1956, 9, № 11, 874—878 (англ.)

Рентгенографическое исследование проведено методами Вейссенберга и вращения. Параметры решетки: *a* 9,22, *b* 8,04, *c* 6,62, $Z = 4$, ф. гр. *Pbnm*. Структура определена по проекциям Паттерсона и Фурье и уточнена методом наименьших квадратов с помощью электронной машины. Точность определения координат атомов N 0,012A, атомов C 0,018 и 0,017A. Длины связей (в A) и валентные углы в молекуле: $N_{(1)} - N_{(2)}$ 1,34, $N_{(2)} - N_{(3)}$ 1,29, $N_{(3)} - N_{(4)}$ 1,32, $N_{(4)} - C_{(1)}$ 1,35, $C_{(1)} - N_{(1)}$ 1,32, $C_{(1)} - N_{(5)}$ 1,36, $N_{(2)} - C_{(2)}$ 1,48, $\angle N_{(1)} - N_{(2)} - N_{(3)}$ 114°, $\angle N_{(2)} - N_{(3)} - N_{(4)}$ 107°, $\angle N_{(3)} - N_{(4)} - C_{(1)}$ 106°, $\angle N_{(4)} - C_{(1)} - N_{(1)}$ 112°, $\angle C_{(1)} - N_{(1)} - N_{(2)}$ 101°, $\angle N_{(1)} - N_{(2)} - C_{(2)}$ 122°, $\angle N_{(3)} - N_{(2)} - C_{(2)}$ 124°, $\angle N_{(1)} - C_{(1)} - N_{(5)}$ 125°, $\angle N_{(4)} - C_{(1)} - N_{(5)}$ 123°. Доля двоесвязанности, рассчитанная по Паулингу, различных связей молекулы: $N_{(1)} - N_{(2)}$ 0,25, $N_{(2)} - N_{(3)}$ 0,50, $N_{(3)} - N_{(4)}$ 0,35, $N_{(4)} - C_{(1)}$ 0,25, $C_{(1)} - N_{(1)}$ 0,40, $C_{(1)} - N_{(5)}$ 0,25. Автор истолковывает эти данные с позиции представлений о резонансе структур. Полученные данные опровергают возможность таутомерного превращения с переходом атома H от $N_{(5)}$ к $N_{(4)}$. Молекулы связываются водородными связями NH...N в цепочки вдоль оси *b*. Расстояния N — N в водородных связях обычные: 3,04 и 3,08A. В других направлениях молекулы связываются друг с другом лишь ван-дер-ваальсовыми силами. Сравнение строения гетероцикла данного соединения с 1, 3-диметил-5-аминотетразолом показывает очень большое сходство в длинах связей. В. П.

10416. **Прямое определение структуры с помощью метода оптической трансформации. Краудер, Морли, Тейлор** (Direct structure determination by optical-transform methods. Crowder M. M., Morley K. A., Taylor C. A.), Nature, 1957, 180, № 4583, 431—432 (англ.)

Предварительное сообщение. С помощью метода оптич. трансформации (РЖХим, 1956, 35081; 1957, 14443) определена кристаллич. структура $C_7O_3NH_7$. Ю. Пятенко

10417. **Электронографическое изучение структуры поверхности. Госвами** (Studies on surface structure by electron diffraction. Goswami A.), Trans. Indian Inst. Metals, 1955—1956, 9, 227—236 (англ.)

Обзор. Библ. 18 назв.

10418. **Новая модификация молибдена. Аггарвал, Госвами** (A new phase structure of molybdenum. Aggarwal P. S., Goswami A.), Proc. Phys. Soc., 1957, **B70**, № 7, 708—710 (англ.)

Электронографическое исследование показало, что Mo, имеющий в обычных условиях объемноцентр. структуру, при осаждении на подложки из NaCl или стекла методом напыления в вакууме (10^{-4}—10^{-5} *мм*) обнаружил новую куб. гранецентр. структуру с *a* 4,16 A, решетка которой находится в определенном ориентационном соответствии с поверхностью подложки. В случае достаточного приближения накаленной Mo-нити к подложке при напылении осажденный слой Mo обнаруживал обычную для него объемноцентр. решетку или совместное присутствие обеих фаз с объемноцентр. и гранецентр. решетками, что объяснено нагреванием подложки. В. Нешпор

10419. **Электронографическое исследование тонких слоев титана и продуктов его окисления. Конжо** (Étude, par diffraction électronique, des couches minces de titane et de leur oxydation. Conjeaud Pierre), J. rech. Centre nat. rech. scient., 1955, № 32, 273—290 (франц.)

Слои получены конденсацией в вакууме паров Ti на грань (001) монокристаллов галогенидов щел. металлов, нагретых до 350—500°. В зависимости от т-р испарений и конденсации α-Ti может быть получен в виде поликристалла без преимущественной ориентировки либо с текстурой $[2\bar{1}\bar{1}0]_{Ti} \| [110]_{соль}$, или в виде монокристалла, обладающего в значительной мере указанной ориентировкой. Процесс окисления, производившийся при низких давлениях O_2 в самом электронографе, регистрировался при изменении т-ры непрерывно. При 300° возникает куб. TiO, при 400° она исчезает и возникают рутил и анатаз, а после 500° остается только рутил. Брукит не обнаружен. Исследование характера взаимных ориентировок металла и окиси обнаруживает сильное влияние ряда $[2\bar{1}\bar{1}0]$ с плотнейшей упаковкой на ориентировку TiO. Н. Шишаков

10420. **Нейтронографическое изучение антиферромагнитной структуры $FeCl_2$ при 4,2° K. Эрпен, Мерьель** (Étude par diffraction de neutrons à 4,2° K de la structure antiferromagnétique de Cl_2Fe. Herpin André, Mériel Pierre), C. r. Acad. sci., 1957, **245**, № 6, 650—653 (франц.)

Проведено нейтронографич. исследование магнитной структуры $FeCl_2$ при 4,2° K (точка Кюри 24° K). Подтверждено антиферромагнитное расположение спинов атомов Fe в структуре (параллельно оси *c* с одинаковой ориентацией всех моментов в плоскостях, перпендикулярных *c*). Исследовано также влияние магнитного поля на интенсивность магнитных рефлексов.
Р. Озеров

10421. **Электронная микроскопия. Део, Гхарпури** (Electron microscopy. Déo A. R., Gharpurey M. K.), Trans. Indian Inst. Metals, 1955—1956, 9, 237—245 (англ.)
Обзор. Библ. 11 назв. А. Ш.

10422. **О неточном использовании в литературе понятия энергии решетки и целесообразности введения понятия энергии атомизации твердого тела. Ормонт Б. Ф.,** Ж. физ. химии, 1957, **31**, № 2, 509—510
Автор предлагает называть энергией решетки только энергию расчленения на ионы, а для энергии расчленения на атомы ввести название энергии атомизации. В. Урбах

10423. **Энергия образования вакансий в меди и золоте. Йонгенбургер** (Energy of formation of vacancies in copper and gold. Jongenburger P.), Phys. Rev., 1957, **106**, № 1, 66—69 (англ.)
Исследованием явления аномального теплового расширения при т-рах вблизи точек плавления определены энергии образования вакансий (E_f) в Cu и Au. Относительная величина аномального теплового расширения, происходящего при образовании вакансий, связана с E_f соотношением: относительное расширение $\Delta V/V = A \exp(-E_f/kT)$ (*A* — константа, равная 1 в идеальном случае, когда можно пренебречь релаксацией решетки из-за присутствия вакансий и энтропией образования вакансий; если пренебречь лишь последней, то $A \approx 0,6$). Из наклона прямых $\lg \Delta V/V = f(1/T)$ получено: E_f (Cu) = 0,70 *эв*, E_f (Au) = 0,62 *эв*. При расчетах автор использовал экстраполированные к более высоким т-рам (> 1000°) эксперим. значения коэф. теплового расширения Cu и Au. Отмечены, но пока не объяснены расхождения полученных данных с эксперим. значениями, приведенными другими авторами. Б. Журкин

10424. **Некоторые физические свойства флюоритов, подвергнутых естественному облучению. Берман** (Some physical properties of naturally irradiated fluorite. Berman Robert), Amer. Mineralogist, 1957, **42**, № 3-4, 191—203 (англ.)
Изучены физ. свойства 5 образцов фиолетового флюорита, найденных в ассоциации с радиоактивными минералами. Установлено, что степень отклонения физ. свойств образцов (уд. веса, показателя преломления, окраски, флюоресценции, термолюминесценции) от свойств эталонного образца, по-видимому, отвечает степени нарушения совершенства кристаллич. решетки в результате радиоактивного облучения.
З. Шлюкова

10425. **Глубина нарушения поверхности Ge в результате истирания. Бак, Мак-Ким** (Depth of surface damage due to abrasion on germanium. Buck T. M., McKim F. S.), J. Electrochem. Soc., 1956, **103**, № 11, 593—597 (англ.)
Методом измерения скорости поверхностной рекомбинации носителей исследована глубина нарушения поверхности Ge в результате различного рода механич. истирания. Эта глубина колеблется от ⩽ 1 μ для тонкой полировки до 35 μ для пескоструйной обработки. Исследовано влияние обработки на выпрямляющие характеристики наращенных *p*—*n*-переходов. А. Х.

10426. **Заметка по поводу статьи Трийа, Терсиан и Фурде о кристаллизации германия. Дюнуайе** (Note à propos de l'article sur la cristallisation du germanium de Trillat, Tertian, Fourdeux. Dunoyer J. M.), Vide, 1957, **11**, № 66, 460—461 (франц.)
Дискуссионная статья. См. РЖХим, 1957, 53989.

10427. **Влияние толстых окисных пленок на поверхностные свойства германия. Лассер, Высоцкий, Бернстейн** (Effects of thick oxides on germanium surface properties. Lasser M., Wysocki C., Bernstein B.), Phys. Rev., 1957, **105**, № 2, 491—494 (англ.)

10428. **Защитные слои на поверхности и селективная экранировка при диффузии внутрь кремния. Фрош, Дерик** (Surface protection and selective masking during diffusion in silicon. Frosch C. J., Derick L.), J. Electrochem. Soc., 1957, **104**, № 9, 547—552 (англ.)
Показано, что в атмосфере окисляющих газов на поверхности Si при высоких т-рах образуется чехол из SiO_2, препятствующий проникновению некоторых примесей внутрь Si путем диффузии. Экранирующее действие оксидного слоя зависит от т-ры, длительности процесса, состава газа, типа примеси и условий, предшествовавших окислению. Установлены параметры процессов экранировки B, As, Sb и P.
Из резюме авторов

10429. **О межкристаллитном проникновении ртути в смешанные кристаллы медь-золото и медь-цинк в зависимости от концентрации смешанных растворов. Граф, Клатте** (Über das interkristalline Eindringen von Quecksilber in Kupfer-Gold- und Kupfer-Zink-Mischkristalle in Abhängigkeit von der Mischkristall-Konzentration. Graf L., Klatte H.), Z. phys. Chem. (BRD), 1957, **11**, № 5-6, 342—357 (нем.)

10430. **Непрерывное измерение эффекта Киркендаля в металлах. Каргер** (Über ein kontinuierliches Meßverfahren zur Messung des Kirkendall-Effekts in Metallen. Karger W.), Z. phys. Chem. (BRD), 1957, **12**, № 1—2, 8—12 (нем.)

10431. **Исследование оптических свойств сульфида цинка. Куган** (The measurement of the optical properties of zinc sulphide. Coogan C. K.), Proc. Phys. Soc., 1957, **B70**, № 9, 845—861 (англ.)

10432. **Показатели преломления синтетических монокристаллов ZnS и CdS. Чижак, Бейкер, Крейн, Хау** (Refractive indexes of single synthetic zinc sulfide and cadmium sulfide crystals. Czyzak S. J., Baker W. M., Crane R. C., Howe J. B.), J. Opt Soc. America, 1957, **47**, № 3, 240—243 (англ.)
Новым разработанным авторами методом измерены показатели преломления *n* спектрально чистых монокристаллов ZnS (куб.) и CdS (гексагон.), выращенных из газовой фазы, в интервале от края поглощения (3300 A для ZnS и 5200 A для CdS) до 1,4 μ. Во всем интервале длин волн, измеренные значения *n* отличаются от вычисленных по ф-ле $n^2 = a + b/\lambda^2 - \lambda_0^2$ на ⩽ 0,001—0,002. Авторы указывают, что метод пригоден для измерения *n* и в более далекой ИК-области. А. Х.

10433. **Дисперсия двупреломления сегнетовой соли в видимой и ближней инфракрасной области. Вернью, Блан, Вьерн** (Dispersion de biréfringence du sel de Seignette dans le visible te le proche infrarouge. Vergnoux Anne-Marie, Blanc Jacques, Vierne Raymond), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 5, 580—582 (франц.)

10434. **Дисперсия TlJ — TlBr(KRS 5). Лео** (Über die Dispersion von Thalliumjodid/-bromid (KRS 5). Leo W.), Optik, 1957, **14**, № 4, 148—150 (нем.; рез. англ.)
На основании эксперим. данных по зависимости показателя преломления *n* смешанных кристаллов TlJ—TlBr от длины волны λ в интервале 0,6—39,5 μ пред-

ложена приближенная дисперсионная ф-ла $dn/d\lambda = -0{,}0001962 \lambda - 0{,}116/(\lambda - 0{,}08)^3$, пригодная для определения n в области 0,7 — 30 μ с погрешностью <3%. В области $\lambda > 8$ μ, где величиной $0{,}116/\lambda^3$ можно пренебречь, дисперсия практически пропорциональна λ и может быть представлена ф-лой $dn/d\lambda = -0{,}0002 \lambda$. А. Хейнман

10435. **Спектры поглощения пленок AgCl и AgBr в крайней вакуумной УФ-области спектра. Костер, Гивенс** (Extreme vacuum ultraviolet absorption spectra of silver chloride ond silver bromide films. Koester Charles J., Givens M. Parker), Phys. Rev., 1957, 106, № 2, 241—243 (англ.)

С помощью вакуумного спектрографа со скользящим углом падения луча произведена прецизионная съемка спектров поглощения напыленных в вакууме пленок AgCl и AgBr в области 800—1600 А. А. Хейнман

10436. **Край полосы оптического поглощения в анизотропных кристаллах. Дрессельхаус** (Optical absorption band edge in anisotropic crystals. Dresselhaus G.), Phys. Rev., 1957, 105, № 1, 135—138 (англ.)

На основе зонной теории рассматривается форма края полосы оптич. поглощения в анизотропных кристаллах. А. П.

10437. **Исследование с помощью спектрометра с решеткой инфракрасного поглощения кристаллизационной воды в гидратах солей. Предварительное сообщение. Сальветти, Нобили** (Ricerche con spettrometro a reticolo sull assorbimento ultrarosso dell' acqua nei cristalli di sali idrati. Nota preliminare. Salvetti Oriano, Nobili Dario), Ann. Chimica, 1957, 47, № 2, 99—109 (итал.)

Изучены ИК-спектры поглощения $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ (область 2,5—3 μ) в вазелиновом масле. Найдены максимумы поглощения, соответствующие вал. кол. кристаллизационной воды: 3228, 3327, 3385, 3466 $см^{-1}$, которые, по мнению автора, обусловлены сочетанием симметричного и антисимметричного вал. кол. изолированной молекулы воды. С. Самойлов

10438. **Изменения ИК-спектра поглощения $BaTiO_3$. Адни, Мишель** (Modifications dans le spectre d'absorption infrarouge du titanate de baryum. Hadni Armand, Michel René-Lucien), C. r. Acad. sci., 1957, 244, № 21, 2602—2603 (франц.)

В спектре поглощения кристалла $BaTiO_3$ в области 300—2000 $см^{-1}$ при комнатной т-ре имеется интенсивная полоса при 770 $см^{-1}$ и более слабые при 960 и 1240 $см^{-1}$. В спектре порошка, полученного измельчением того же кристалла, имеется интенсивная полоса при 510 $см^{-1}$ и, по-видимому, 2 более слабые полосы при 1440 и 320 $см^{-1}$. Изменение спектра авторы приписывают действию сильного электрич. поля, связанного с сегнетоэлектрич. свойствами монокристалла. А. Хейнман

10439. **К теории *F*-центра в чистом щелочногалоидном кристалле. Чхартишвили Ю.**, Тр. Тбилисск. ун-та, 1957, 62, 53—59 (рез. груз.)

Определены энергетич. спектр и собственные функции электрона в *F*-центре. Потенциальная энергия электрона принимается равной сумме энергии взаимодействия его с кулоновским полем анионной вакансии и энергии взаимодействия с 6 окружающими вакансию металлич. ионами. Волновая функция отыскивается в виде линейной комбинации функций металлич. атомов. Полученные результаты применяются для вычисления энергии основного и возбужденных состояний *F*-центра в кристалле KCl. Ш. Коган

10440. **Возбужденные состояния локального электронного центра, взаимодействующего с квантованным полем при произвольных значениях постоянной связи. I. Применение к теории *F*- и *F'*-центров. Буймистров В. М.** (Збуджені стани локального електронного центра, що взаємодіє з квантованим полем при довільних значеннях константи зв'язку. I. Застосування до теорії *F*- та *F'*-центрів. Буймістров В. М.), Укр. фіз., 1957, 2, № 2, додаток, 12—23 (укр.,; рез. русск., англ.)

10441. **Об аддитивном окрашивании щелочногалоидных кристаллов. Южаков В. М.**, Зап. Северо-Зап. заочн. политехн. ин-та, 1957, вып. 2, 73—77

10442. **Плотность центров окрашивания в окиси бария в зависимости от давления паров бария. Тиммер** (Density of color centers in barium oxide as a function of the vapor pressure of barium. Timmer Cornelis), J. Appl. Phys., 1957, 28, № 4, 495—496 (англ.)

10443. **О свечении находящихся под возбуждением фосфоров ZnS-Mn. Лёвшин В. Л., Бородин Н. С., Неронова Г. П.**, Оптика и спектроскопия, 1957, 3, № 3, 258—266

Изучены закономерности в изменении яркости марганцевого свечения фосфоров ZnS-Mn при изменении интенсивности возбуждения и т-ры. Предложена схема процесса длительного свечения фосфоров ZnS-Mn, учитывающая движение электронов в полосе проводимости и дырок в валентной зоне. Схема разъясняет наблюденные закономерности. Исследованы спектры сфалеритной и вурцитной модификаций фосфоров ZnS-Mn при различных т-рах и конц-иях активатора. Резюме автора

10444. **Теория динамического тушения фотопроводимости и люминесценции. Матосси** (Theory of dynamic quenching of photoconductivity and luminescence. Matossi Frank), J. Electrochem. Soc., 1956, 103, № 12, 662—667 (англ.)

Предложена упрощенная модель для описания «динамического тушения», т. е. временного изменения фотопроводимости (ФП) и люминесценции (Л) полупроводников при действии тушащего агента (ИК-лучей или электрич. поля) или после него. Кроме валентной и свободной зон, модель содержит ловушки и центры свечения. Между свободными центрами и дырками в валентной зоне авторы явного различия не проводят. Тушащий агент может как возбуждать электроны из ловушек в зону проводимости, стимулируя ФП и Л, так и заполнять центры электронами из валентной зоны, вызывая тушение Л. Кроме того, возможно опустошение ловушек путем безызлучательных переходов из ловушек в центры, возможны и безызлучательные переходы из зоны проводимости в центры или в дырки валентной зоны. На основе равновесного распределения электронов между различными уровнями модели получены ур-ния временных кривых динамич. тушения в условиях стационарного возбуждения. Результаты согласуются с опытом. А. Хейнман

10445. **Электролюминесценция. Айви** (Electroluminescence. Ivey Henry F.), Scient. Amer., 1957, 197, № 2, 40—47 (англ.)

Обзор. А. Ш.

10446. **Механизм элекролюминесценции ZnS. Гоффо** (Mécanisme de l'électroluminescence du sulfure de zinc. Goffaux R.), J. phys. et radium, 1957, 18, № 1, 1—4 (франц.)

Анализируется ур-ние зависимости интенсивности электролюминесценции от приложенного напряжения, выведенное автором на основе предположения, что свободные и локализованные электроны при термич. равновесии в электрич. поле обладают т-рой, превышающей т-ру решетки. А. Хейнман

10447. **Электрическое сопротивление Ni-Pd-сплавов. Оверхаусер, Шиндлер** (Electrical resistivity of nickel-palladium alloys. Overhauser A. W.,

Schindler A. I.), J. Appl. Phys., 1957, **28**, № 5, 544—546 (англ.)

10448. Электрическое сопротивление Au_3Cu при низких температурах. Сато (Electrical resistivity of Au_3Cu at low temperatures. Sato Hiroshi), Phys. Rev., 1957, **106**, № 4, 674—675 (англ.)

10449. Тепло- и электропроводность сплавов серебро-палладий и серебро-кадмий при низких температурах. Кемп, Клеменс, Сридхар, Уайт (The thermal and electrical conductivity of silver-palladium and silver-cadmium alloys at low temperatures. Kemp W. R. G., Klemens P. G., Sreedhar A. K., White G. K.), Pros. Roy. Soc., 1956, **A233**, № 1195, 480—493 (англ.)

В большой области конц-ий и в интервале т-р 2—300° К исследованы тепло- и электропроводности Ag — Pd- и Ag — Cd-сплавов. Т. Костина

10450. Электрическая и тепловая проводимости латуней различных составов при низких температурах. Кемп, Клеменс, Тейнш, Уайт (The electrical and thermal conductivities of some brasses at low temperatures. Kemp W. R. G., Klemens P. G., Tainsh R. J., White G. K.), Acha Metallurgica, 1957, **5**, № 6, 303—309 (англ.)

10451. Диэлектрическая проницаемость SiC. Гофман, Лели, Волгер (The dielectric constant of SiC. Hofman D., Lely J. A., Volger J.), Physica, 1957, **23**, № 3, 236 (англ.)

С помощью моста типа Шеринга определена диэлектрич. проницаемость монокристаллич. пластинок SiC на низкой частоте. Чтобы избежать поверхностных эффектов, измерения производились при низких т-рах. Авторы считают надежным значение $\varepsilon = 10{,}2 \pm 0{,}2$. Е. Афанасьева

10452. Диэлектрическая проницаемость аморфного и кристаллического селена при длине волны 3,3 *см*. Эккарт, Рабенхорст (Dielektrizitätskonstante von amorphom und kristallinem Selen bei 3,3 cm Wellenlänge. Eckart F., Rabenhorst H.), Ann. Phys., 1957, **19**, № 6-8, 381—393 (нем.)

10453. Некоторые особенности влияния поверхностно-активной среды на деформацию и связанное с ней изменение электросопротивления металлических монокристаллов. Рожанский В. Н., Горюнов Ю. В., Декартова Н. В. Ж. физ. химии, 1957, **31**, № 4, 882—886 (рез. англ.)

Исследовано влияние поверхностноактивной среды на непрерывную и скачкообразную деформацию при растяжении монокристаллов Zn и на изменение электрич. сопротивления R при деформации. Установлено, что 0,2%-ный р-р олеиновой к-ты в вазелиновом масле увеличивает в ~2 раза долю скачкообразной деформации и величину максим. скачка. Возрастание R монокристаллов Zn и Sn при их растяжении в поверхностно-активной или в инактивной средах с различными скоростями однозначно определяется степенью деформации и не зависит от среды. А. Хейнман

10454. Микроскопическая теория сверхпроводимости. Бардин, Купер, Шриффер (Microscopic theory of superconductivity. Bardeen J., Cooper L. N., Schrieffer J. R.), Phys. Rev., 1957, **106**, № 1, 162—164 (англ.)

10455. Исследование фотопроводимости кремния. Пау (Analysis of the photoconductance in silicon. Pauw L. J. van der), Philips Res. Repts, 1957, **12**, № 4, 364—376 (англ.; рез. франц., нем.)

10456. К вопросу о температурной зависимости темновых токов, наблюдаемых в предварительно освещенных диэлектрических монокристаллах. Асланиди Г. В., Цитайшвили Р. В., Тр. Груз. политехн. ин-та, 1957, № 4, (52), 199—206 (рез. груз.)

10457. Материалы 1-го Совещания по сегнетоэлектричеству (Ленинград, 19—24 июня 1956 г.—), Изв. АН СССР. Сер. физ., 1957, **21**, № 2, 231—292

10458. Выращивание и исследование монокристаллов сегнетоэлектриков. Новосильцев Н. С., Ходаков А. Л., Шолохович М. Л., Фесенко Е. Г., Крамаров О. П., Изв. АН СССР. Сер. физ., 1957, **21**, № 3, 295—304

Обзор. Библ. 39 назв. А. Хейнман

10459. К вопросу о пьезоэлектричестве льда. Россберг, Магун (Zur Piezoelektrizität des Eises. Rossberg Dietrich, Magun Sascha), Naturwissenschaften, 1957, **44**, № 3, 59 (нем.)

10460. Измерения диэлектрических потерь в глинистых минералах. Коймёлен (Dielectric measurements on clay minerals. Keymeulen J. van), Naturwissenschaften, 1957, **44**, № 11, 326 (англ.)

10461. Химия и магнитные свойства некоторых ферримагнитных окислов, подобных встречающимся в природе. Гортер (Chemistry and magnetic properties of some ferrimagnetic oxides like those occurring in nature. Gorter E. W.), Advances Phys., 1957, **6**, № 23, 336—361 (англ.)

10462. Квадрупольное взаимодействие ядер с электронами проводимости. Митчелл (Quadrupole interaction of nuclei with conduction electrons. Mitchell A. H.), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 6, 1714—1717 (англ.)

Вычислено время ядерной спин-решеточной релаксации с учетом следующих трех взаимодействий между ядрами и электронами проводимости: 1) обычной контактной части сверхтонкого взаимодействия, являющейся доминирующим механизмом, 2) неконтактной части сверхтонкого взаимодействия, 3) квадрупольного взаимодействия ядер со спином $I \geqslant 1$. Установлено, что последние 2 взаимодействия имеют одинаковый порядок величины. Если электронная волновая функция на поверхности Ферми имеет p-волновую компоненту, сравнимую с ее s-волновой компонентой, то эти 2 механизма могут заметно уменьшить время релаксации. Резюме автора

10463. Некоторые свойства скопления мыльных пузырьков в состоянии колебания. Фукусима, Окава (Some characters of the soap bubble raft in a vibrating state. Fukushima Einosuke, Ookawa Akiya), J. Phys. Soc. Japan, 1955, **10**, № 11, 970—981 (англ.)

Указывается, что известная модель дислокационной структуры кристалла из скопления мыльных пузырьков (модель Брегга-Ная) имеет существенные недостатки (двумерность и отсутствие теплового движения) и представляет модель кристалла при очень низкой т-ре. Для того, чтобы наблюдения над пузырьковой моделью давали возможность делать заключения о влиянии теплового движения, предложена модель, в которой скопление однородных пузырьков приводится в механич. колебания с помощью электромагнита, питаемого переменным током. Испытаны частоты 30—250 *гц*; наиболее удобной оказалась частота 90 *гц*. При увеличении мощности, подводимой к магниту, скопление пузырьков однородно расширяется, что сопоставляется с тепловым расширением реального кристалла. При достижении некоторого крит. значения подводимой мощности резко нарушается дальний порядок скопления пузырьков. Эта крит. мощность сопоставляется с т-рой плавления реального кристалла. Расширение пузырьковой модели изотропно. Наблюдаемые дефекты структуры отличаются от дефектов, наблюдаемых на статич. модели. Моделируются: единичные дислокации, вакантные места, пара вакантных мест, пары дислокаций, пузырь в положении

внедрения. Наблюдения сопоставляются с теорией реального кристалла М. Шаскольская

10464. **Модель кристаллической решетки, возникающая вследствие электрических зарядов при кристаллизации.** Краузе, Роннингер (Kristallgittermodelle infolge von elektrischer Aufladung bei Kristallisation. Krause Brigitte, Renninger M.), Acta crystallogr., 1956, 9, № 1, 74—81 (нем.)

Обнаружено, что маленькие кристаллы пентаэритрита, кристаллизующиеся из водн. р-ра и плавающие на его поверхности, образуют (если они близки по размерам) правильное гексагон. размещение. Показано, что причиной такого явления должно быть взаимодействие капиллярного притяжения и электростатич. отталкивания отрицательных зарядов на растущих кристаллах. Знак заряда меняется на обратный, если после периода роста опять наступает период растворения. Потенциал заряда кристаллов может достигать нескольких сот вольт и пропорционален длине края кристалла. Детали расположения могут быть количественно объяснены сопоставлением длины ребер двух взаимодействующих кристаллов и их расстояния. Предположено, что взаимодействие обусловлено униполярным зарядом, распределенным скорее по всему объему кристалла, чем приуроченным к двойному поверхностному слою. Указано возможное отношение эффекта к термодиэлектрич. эффекту Рибейро. Резюме автора

10465. **Серийное выращивание монокристаллов металлов из расплава.** Бушманов Б. Н., Ж. физ. химии, 1956, 30, № 7, 1668—1669

Для выращивания монокристаллов Zn применен усовершенствованный метод Бриджмена. Использована печь с большим внутренним диаметром (100 *мм*), в которую помещалось сразу не одна, как обычно, а 19 трубок диам. 12—14 *мм* с кристаллизуемым в-вом. Отмечается, что в этом случае большая масса металла несет гораздо больший запас тепла и оказывает стабилизирующее действие на т-ру печного пространства; выделяющееся тепло при кристаллизации усиливает это действие и уменьшает вероятность местного переохлаждения металла. Выход монокристаллов увеличивается до 56—64%. Оптимальная скорость опускания 10 *см/час*. Замечено, что монокристаллы вырастали одинаково хорошо независимо от попадания воздуха в капилляр. И. Аникин

10466. **Рост кристаллов ртути из газовой фазы.** Серс (The growth of mercury crystals from the vapor. Sears Gerald W.), Ann. N. Y. Acad. Sci., 1957, 65 № 5, 388—416 (англ.)

Нитевидные (1) и пластинчатые (2) кристаллы (К) Hg получены в вакууме (10^{-6} *мм* рт. ст.) в спец. кристаллизаторе. Телескопич. устройство позволяло наблюдать за ростом и растворением К. Однажды заряженный кристаллизатор давал возможность неограниченное число раз получать К в регулируемых условиях. Контролировались и регулировались т-ра жидкой Hg, пара и конденсации паров. В зависимости от условий опыта (т-ра и качество субстрата) получались К 1 или 2. Исследуются кинетика и особенности роста К 1 и 2, а ткаже механич. свойства, морфология, диффузия по поверхности, крит. пересыщение. Отмечено броуновское колебание К 1 и движение К 2, что дало возможность вычислить радиус К 1, оказавшийся равным 0,01 μ, а также вычислять и сравнивать упругие константы. Длина К 1 составляет в среднем 0,25—1,25 *мм*, редко 2,5 *мм*, размер К 2 в среднем 0,3 × 0,3 *мм*, толщина 0,03 μ; К 2 представляют собой ромбы с углами 108° и 72°, таково же и сечение К 1. Постулируется наличие винтовых дислокаций, объясняющих зарождение и рост К. И. Аникин

10467. **Применение бестигельной зонной плавки для получения монокристаллов кремния.** Митрепин Б. П., Лалыкин С. П., Саврасов Ю. П., Радайкин Л. К., В сб.: Вопр. металлургии и физ. полупроводников. М., АН СССР, 1957, 35—40

Описана установка, состоящая из генератора тока высокой частоты на 4 *Мгц* с мощностью 5 *квт*, вакуумной системы и пульта управления. Слиток Si помещается в кварцевую трубку, где создается вакуум 10^{-5} *см* рт. ст. Контроль за расплавом осуществляется в первых проходах визуально, а впоследствии по приборам. Установлено, что для получения монокристального слитка необходим достаточный перегрев, без чего монокристалл не образуется даже при 24 проходах и наличии монокристальной затравки. Оптимальная скорость прохода составляла 3—6 *см/час* при диам. образца 10—13 *мм*. Монокристалл обычно образовывался после 4—7 проходов, вращение образца облегчает получение монокристалла. Проведены опыты по изучению влияния числа проходов на удаление примесей; чистота определялась с помощью спектрального анализа и по измерению уд. сопротивления σ. Спектральная чистота достигалась после 6—10 проходов, но это мало изменяло σ (в 0,5—0,8 раза), что объясняется наличием примеси B (10^{-4}%), снижающей σ и не удаляемой при данной очистке. Изучалась очистка Si с помощью радиоактивных Ta^{182} и Fe^{59}. И. Аникин

10468. **Влияние зонной очистки на удаление примесей в антимониде индия.** Харман (Effect of zone-refining variables on the segregation of impurities in indium-antimonide. Harman T. C.), J. Electrochem. Soc., 1956, 103, № 2, 128—132 (англ.)

Образцы InSb получены в виде слитков сплавлением элементов под пониженным давлением в атмосфере чистого сухого H_2. Очистка слитка произведена путем зонной плавки. Исследованы электрич. свойства (уд. сопротивление, коэф. Холла, тип проводимости) в различных частях слитка. Установлено, что наиболее медленно удаляющимися примесями являются примеси теллура (ПТ), обусловливающие *n*-тип проводимости и понижающие т-ру плавления InSb, и примеси Zn (ПЦ), ответственные за *p*-тип проводимости, повышающие т-ру плавления InSb. В процессе зонной очистки ПТ распределяются позади зоны, ПЦ — перед зоной. Источником примесей является исходный In, в котором присутствует 1‰ Te и 20—30‰ Zn. Очистка наиболее эффективна, если удалять примеси из In до приготовления InSb. Для удаления ПТ эффективна зонная очистка, для удаления ПЦ — электролитич. очистка. И. Аникин

10469. **Синтезы минералов (неорганических монокристаллов) и расплава.** Кияма, Симидзу, Одзава (溶融體より鑛物（無機物單結晶）の生成. 露山亮, 清水潤, 小澤國夫）, 工業化學雜誌, Kogё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 11, 1248—1252 (японск.)

10470. **О некоторых особенностях роста дендритов при температурах 200 и 300° С в кристаллах каменной соли.** Балыгин И. Е. Ж. техн. физики, 1957, 27, № 6, 1129—1132 (рез. англ.)

Исследован процесс образования дендритных нитей в монокристаллах NaCl при 200 и 300° и напряжениях значительно ниже пробивных. Кристаллы NaCl располагались на Al-пластине (аноде), катодом служили иглы из различных металлов (Fe, Ag, W, Mo, Al). При 200° и напряжении 12 *кв* по истечении 20 час. дендриты образовались только в кристалле с иглой из Mo. При 300° интенсивность дендритообразования возрастала, также будучи особенно сильной при использовании Mo-иглы. Иглы из Ag и Al разрушались под действием выделяющегося Cl. Часто

дендриты прорастали всю толщу кристалла. Установлено, что если в кристалле имеется поверхность скола, перпендикулярная катоду, то дендриты не проникают сквозь эту трещину. Другая серия опытов проводилась с двумя иглами (анод — тоже игла). Дендриты росли в плоскости, почти перпендикулярной к линии, соединяющей электроды. После развития дендритов образовывались хорошо проводящие «дорожки», по которым выделялся Cl. Наблюдаемые явления объясняются переходом электронов с острия в кристалл при перекосе энергетич. зон от наложения электрич. поля. Особенно сильное влияние Mo связано, вероятно, с электронной эмиссией при хим. взаимодействии Mo с O_2 воздуха, Cl или Na. И. Аникин

10471. Некоторые особенности монокристаллов $PbTiO_3$ и монокристаллов твердых растворов (Ba, Pb) TiO_3. Фесенко Е. Г., Крамаров О. П., Ходаков А. Л., Шолохович М. Л., Изв. АН СССР. Сер. физ., 1957, 21, № 3, 305—310

Монокристаллы $PbTiO_3$ (I), выращенные из расплава 50 мол. % Na_2SiO_3 + 50% мол. % I медленным охлаждением от 1100 до 850°, непрозрачны и ограничены формами {100}. Монокристаллы I, полученные медленным охлаждением расплава 80% $Pb(BO_2)_2$ + +20% I от 90 до 680°, прозрачны, светло-желтого цвета и ограничены формами {100}, {110} и {111}, Монокристаллы в непрерывном ряду твердых р-ров $(PbBa)TiO_3$ выращивали из расплавов смесей KF, $BaTiO_3$ и I. Порошкограммы показывают, что все кристаллы I и твердых р-ров имеют структуру типа перовскита с тетрагон. ячейкой. Спонтанная деформация растет с конц-ией. В случае I наблюдается аномальная зависимость параметров *a* и *c* от т-ры в интервале от 20° до точки Кюри: объем ячейки линейно убывает с ростом т-ры. Для монокристаллов, полученных из расплава $Pb(BO_2)_2$ + I, это уменьшение в области 20—490° равно ~ 1%. Необходимые изменения параметров в точке Кюри указывают на фазовый переход 1-го рода. Оптич. исследованиями на поляризационном микроскопе установлено наличие у всех кристаллов I и твердых р-ров доменного строения. С увеличением конц-ии Pb возрастает средний показатель преломления. Все кристаллы имеют характерный для сегнетоэлектриков температурный ход диэлектрич. проницаемости. А. Хейнман

10472. Гидротермальное выращивание кристаллов кварца. Таки, Кунитоми, Асахара, Одзава (水晶の水熱合成. 瀧貞男, 國富稔, 淺原準平, 小澤俊夫), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 11, 1357—1340 (японск.)

10473. Ориентированные срастания хризотила с минералами группы серпентина и кальцитом. Вондрачек (Orientierte Verwachsungen von Chrysotil mit Mineralen der Serpentin-Gruppe und mit Kalzit. **Wondratschek H.**), Neues Jahrb. Mineral. Monatsh., 1957, № 6, 135—140 (нем.)

Описаны явления закономерного срастания южноафриканского хризотиласбеста (I) с антигоритом (II) и кальцитом (III). Рентгенографически (метод вращения) установлены законы срастания: I и II — ось *b* II параллельна оси волокон I; в случае I и III — [1̄10,] [2̄11[и [1̄11] III ориентированы параллельно [100] I. Отмечается, что природа указанных срастаний не может быть установлена однозначно. Ю. Пятенко

10474. Ориентированные нарастания на высокополимерных органических веществах. Виллемс (Orientierte Aufwachsungen auf hochpolymeren organischen Stoffen. **Willems J.**), Experientia, 1957, 13, № 7, 276—277 (нем.; рез. англ.)

Получены данные об ориентированных нарастаниях на высокополимерных органич. в-вах кристаллов других органич. в-в, молекулы которых непохожи по форме на молекулы субстрата. Установлено, что пентахлорфенол легко дает ориентированные нарастания (из пара) на растянутой в холодном состоянии пленке полиэтилена. Пентахлорфенол, пентабромфенол, пентахлоранилин и антрахинон в тех же условиях хорошо ориентируются на растянутой в холодном состоянии пленке полигексаметиленадипинамида (найлон 6, 6). Были также получены ориентированные нарастания пентахлорфенола на хитиновых волокнах артропод, причем нарастающие кристаллы располагались своим удлинением параллельно волокнам хитина. Пока удалось установить только наличие одномерной структурной аналогии в исследованных срастаниях. В. Франк-Каменецкий

10475. Влияние восстановления окиси железа в синтетическом F-амфиболе на его кристалличность. Сайто (合成石綿原料中Fe^{III}の還元ならびにフッ化物原料が結晶化に及ぼす影響. 齋藤肇), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 11, 1309—1312 (японск.)

10476. Сверхтонкие порошки металлов и их применение. Натансон Э. М., Киев, АН УССР, 1957, 64 стр., илл., 1 руб.

10477 Д. Сравнение рассчитанного и экспериментального распределения атомов в углероде, селене и борном ангидриде. Херре (Vergleich berechneter und experimenteller Atomverteilung in Kohlenstoff, Selen und Bortrioxyd. **Herre Fritz.** Diss., Dokt. Naturwiss., Techn. Hochsch. Stuttgart, 1956, 81 S., ill.) (нем.)

10478 Д. Изучение подвижности атомов в твердых растворах методом радиоактивных индикаторов. Бабикова Ю. Ф. Автореф. дисс. канд. физ.-матем. н., Моск. инж.-физ. ин-т, М., 1957

10479 Д. Рекристаллизация металлов с гранецентрированной решеткой. К теории расположения кубов. Роль мозаичности, образование рекристаллизационных двойников. Штадельмайер (Rekristallisation flächenzentriertkubischer Metalle. Beiträge zur Theorie der Würfellage, Rolle der Mosaikstruktur, Bildung der Rekristallisationszwillinge. **Stadelmaier Hans.** Diss., Dokt. Naturwiss., Techn. Hochsch. Stuttgart, 1956, 107 S., ill.) (нем.)

10480 Д. Некоторые физико-металлургические свойства скандия, иттрия и редкоземельных металлов. Герман (Some physical-metallurgical properties of scandium, yttrium, and the rare earth metals. **Herrmann Kenneth W.** Abstr. doct. diss., Iowa State Coll., 1955), Iowa State Coll. J. Sci., 1957, 31, № 3, 439—440 (англ.)

10481 Д. Ферромагнитные — антиферромагнитные фазовые переходы. Хендриксон (Ferromagnetic-antiferromagnetic phase transtitions. **Hendrickson Thomas James.** Abstr. doct. diss., Iowa State Coll., 1956), Iowa State Coll. J. Sci., 1957, 31, № 3, 438—439 (англ.)

См. также: Рентгеногр. исслед. 10555, 10901. Электроногр. исслед. 10817. Магнитный резонанс 13383. Магнитные св-ва 10369. Спектры и др. оптич. св-ва 10314, 10319, 10320, 10341, 10366. Природа хим. связи 10283, 10286. Приборы и оборудование 11100, 11112. Электропроводность льда 10691

ЖИДКОСТИ. АМОРФНЫЕ ТЕЛА. ГАЗЫ

Редактор *А. Б. Алмазов*

10482. Молекулярное распределение в газах Бозе — Эйнштейна и Ферми — Дирака. Икэда (Molecular distribution in Bose — Einstein and Fermi — Dirac

gases. Ikeda Kazuyosi), Mem. Fac. Sci. Kyusyu Univ., 1956, B2, № 2, 51—63 (англ.)

Приведенная матрица плотности $\rho_\mu(\{\mu\}\,|\,\{\mu\}^1)$ связана с матрицей плотности $R_N(\{N\}\,|\,\{N\}^1)$ соотношением: $\rho_\mu(\{\mu\}\,|\,\{\mu\}') = [N!\,/\,(N-\mu)!]\int_V R_N(\{\mu\}+\{N-\mu\}\,|\,\{\mu\}'+\{N-\mu\})\,d\{N-\mu\}$ (Смысл фигурных скобок: $\{N\}\equiv r_1, r_2\ldots r_N$; $\{N-\mu\}\equiv r_{\mu+1},\ldots r_N$ и т. д., при этом $\mu \ll N$). Приведенная функция распределения есть диагональный элемент приведенной матрицы плотности: $n_\mu\{\mu\} = \rho_\mu(\{\mu\}\,|\,\{\mu\})$. Для идеальных бозе- и ферми-газов методом, сходным с методом Майера — Монтролля, получено разложение n_μ по степеням $Z = \lambda^{-3}\exp(\mu/kT)$ (μ — хим. потенциал и $\lambda = h(2\pi m k T)^{-1/2}$) $n_\mu = \sum_{\sigma=\mu}^{\infty} B_\sigma^{(\mu)}\{\mu\} Z^\sigma$. Величины $B_\sigma^{(\mu)}\{\mu\}$, названные псевдогрупповыми интегралами, получены в явной форме. В частности, при $\mu=2$, $n_2\{2\} = \sum_{\sigma=2}^{\infty} Z^\sigma(\pm)^\sigma\lambda^{3(\sigma-2)}\sum_{k=1}^{\sigma/2}\varepsilon_k\{k(\sigma-k)\}^{-3/2}\{1\pm\exp[-\sigma\pi r_{12}^2/k(\sigma-k)\lambda^2]\}$, где $\varepsilon_k=1$ при $k=\sigma/2$ и $\varepsilon_k=2$ при $k\neq\sigma/2$. Подчеркивается, что найденная функция распределения получена с учетом обменных сил в идеальных бозе- и ферми-газах. В. Цукерман

10483. **Бозе-эйнштейновский газ с взаимодействием отталкивания. Общая теория. Брюкнер, Савада** (Bose-Einstein gas with repulsive interactions: general theory. Brueckner K. A., Sawada K.), Phys. Rev., 1957, 106, № 6, 1117—1127 (англ.)

Определены свойства бозе-эйнштейновского газа с взаимодействием отталкивания при низких т-рах. Показано, что вклад в энергию, вносимый возбуждениями с малыми импульсами и вычисленный по обычной теории возмущений, расходится, но эта трудность может быть обойдена с помощью вычитательной процедуры, которая позволяет найти точное решение. Область больших импульсов трактуется в данной работе с помощью введения некоторой длины рассеивания. Показано, что энергия основного состояния дается известным результатом оптич. теории, исправленным рядом по степеням $(\varrho a^3)^{1/2}$, где ϱ — плотность и a — параметр рассеяния. Излагаемые методы предсказывают также существование фононного возбуждения с энергией фононов, линейной относительно их импульсов для малых возбуждений и приближающейся к $q^2/2M$ для больших импульсов. Полученные результаты для бозонов сравниваются с результатами теории системы фермионов с сильным взаимодействием. Показано, что несущественное различие в результатах объясняется только различием статистик этих двух систем. Рассматриваются системы с взаимодействием, которое на малых расстояниях является отталкивающим, а на больших притягивающим. Показано, что в этом случае возникают новые трудности, которые невозможно решить методами данной работы. Из резюме авторов

10484. **Бозе-эйнштейновский газ с взаимодействием отталкивания; твердые сферы при большой плотности. Брюкнер, Савада** (Bose-Einstein gas with repulsive interactions: hard spheres at high density. Brueckner K. A., Sawada K.), Phys. Rev., 1957, 106, № 6, 1128—1135 (англ.)

Метод, развитый авторами для рассмотрения бозе-эйнштейновского газа при низкой т-ре (см. пред. реф.), применен к конкретному случаю взаимодействия твердых сфер. Показано, что интегральные ур-ния, определяющие энергию, могут быть в этом случае заменены интегралом, включающим неизвестный спектр возбуждения. Энергия первоначально определяется как ряд по степеням $|\varrho a^3|^{1/2}$, где ϱ — плотность и a — радиус сферы, однако это решение плохо сходится при больших плотностях. Поэтому предлагается приближенное решение, справедливое во всей области изменения плотности. При низких плотностях оно переходит в точное выражение, даваемое теорией возмущений, и хорошо аппроксимирует энергию при высоких плотностях. Найденный спектр возбуждения системы обладает особым немонотонным соотношением между энергией и импульсом, аналогичным тому, который был выведен Ландау из свойств He^4 при низкой т-ре. Резюме авторов

10485. **О межмолекулярном потенциале метана. Урю, Хирота** (On the intermolecular potential between methane molecules. Uryu Norikiyo, Hirota Ryogo), Mem. Fac. Sci. Kyusyu Univ., 1956, B2, № 2, 64—72 (англ.)

См. РЖХим, 1957, 43916.

10486. **Потенциальные параметры для криптона. Мадан** (Potential parameters for krypton. Madan M. P.), J. Chem. Phys, 1957, 27, № 1, 113—115 (англ.)

По данным о термодиффузии в Kr (РЖХим, 1957, 43918) вычислены следующие значение параметров exp-6-потенциала (РЖХим, 1956, 21870): ε/k 224,0° K и $r_m = 3{,}972$ при $\alpha = 12$ (эти величины — средние для интервала т-р 130—400° K, фактически они изменяются от 136,9 до 325,2 и от 4,347 до 3,679 соответственно). Коэф. вязкости, рассчитанный при этих значениях параметров, хорошо совпадает с измеренным. В. Цукерман

10487. **Приближение высших порядков для явлений переноса в бинарных газовых смесях. I. Общие формулы. Мейсон** (Higher approximations for the transport properties of binary gas mixtures. I. General formulas. Mason Edward A.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 1, 75—84 (англ.)

Методами последовательных приближений Чапмэна — Коулинга и Кихара (РЖХим, 1955, 36821) рассчитаны поправки высших порядков к коэф. обычной диффузии и термодиффузии, теплопроводности и вязкости. В. Цукерман

10488. **Обобщенная корреляция коэффициентов диффузии. Фэр, Лернер** (A generalized correlation of diffusion coefficients. Fair J. R., Lerner B. J.), A.I.Ch.E. Journal, 1956, 2, № 1, 13—17 (англ.)

Развит графический способ нахождения коэффициентов диффузии D_{12} двойных газовых смесей, основанный на предложенном ранее (Hirschfelder J. O. и др., Chem. Revs, 1949, 44, 205) ур-нии диффузии и на теореме соответственных состояний. Введено понятие крит. коэф. диффузии D_{12} (крит.) — вычисляемое по упомянутому ур-нию значение D_{12} при крит. значениях T (крит.) и P (крит.) диффундирующего газа 1; оно использовано для определения «приведенного» коэф. диффузии $D_{12}^0 = D_{12}/D_{12}$ (крит.). Последний изображен графически в терминах приведенных свойств T^0 и P^0 диффундирующего газа; этот график может быть использован в качестве номограммы. Для 25 органич. газов вычислены отношения крит. коэф. диффузии при диффундировании их, с одной стороны, через CO_2, а с другой стороны,— через воздух; найдено, что это отношение (barrier gas ratio) одинаково для всех диффундирующих газов, т. е. не зависит от свойств последних. Поэтому, зная указанное отношение для какого-либо газа, можно найти его «проницаемость» для любого газа, измерив крит. коэф. диффузии при диффундировании последнего через воздух. Приводятся значения упомянутого отношения для 64 газов. В. Урбах

10489. Уравнения состояния. Пингс, Сейдж (Equations of state. Pings C. J., Jr, Sage B. H.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 8, 1315—1328 (англ.)

Предлагается ур-ние состояния записывать в форме $(Z-1)/\sigma = a_{00}V_0^{(k)}(\varepsilon)\,T_0(x) + a_{10}V_1^{(k)}(\varepsilon)\,T_0(x) + \cdots + a_{01}V_0^{(k)}(\varepsilon)\,T_1(x) + a_{11}V_1^{(k)}(\varepsilon)\,T_1(x) + \cdots + a_{02}V_0^{(k)}\cdot T_2(x) + \cdots$, где σ — обратный мол. объем, $Z = PV/RT$, x — определенная функция σ, ε — однозначная функция только т-ры, $V_i^{(k)}$ — полиномы Грама, T_i — полиномы Чебышева. Рассматривается также ур-ние, полученное из написанного выше путем замены $V_i^{(k)}$ на T_i. Дан способ определения коэф. ур-ния по эксперим. данным по способу наименьших квадратов и с учетом свойств полиномов Чебышева и Грама. Для обоих типов ур-ний коэф. a_{ik} табулированы для пропана; наблюдаемые величины хорошо согласуются с расчетами по полученному ур-нию состояния. В. Цукерман

10490. Гидродинамика релаксирующей жидкости, в которой протекает химическая реакция. Вуд, Кирквуд (Hydrodynamics of a reacting and relaxing fluid. Wood William W., Kirkwood John G.), J. Appl. Phys., 1957, 28, № 4, 395—398 (англ.)

Получены общие ур-ния, описывающие термодинамич. поведение идеальной сжимаемой жидкости, в которой происходят хим. р-ции и процессы внутренней релаксации. Рассмотрен одномерный случай.

В. Анзигитов

10491. Гидродинамика гелия II. Халатников И. М. (Hydrodynamik des Helium II. Chalatnikow I. M.), Fortschr. Phys., 1957, 5, № 7-8, 321—377 (нем.)

Перевод (см. РЖХим, 1957, 26011).

10492. О растворах He^3 и He^4. Трикха, Нанда (On solutions of He^3 and He^4. Trikha S. K., Nanda V. S.), Progr. Theoret. Phys., 1957, 17, № 5, 679—710 (англ.)

Развивается феноменологич. теория р-ров He^3-He^4 на основе следующих предпосылок: 1) He^3 смешивается как с нормальной, так и со сверхтекучей компонентой He^4, 2) вклад в энтропию смешения вносит только нормальная часть He^4, 3) р-р He^3 в He^4 выше λ-точки представляет собой не идеальный, а строго регулярный р-р, так что свободная энергия р-ра содержит помимо члена, связанного со смешением, еще и член, пропорциональный конц-ии He^3. Теория хорошо согласуется с наблюдениями над положением λ-точки р-ра, теплотой смешения, давлением паров над р-ром, отношением конц-ий в паре и жидком р-ре и точкой росы р-ра. В. Цукерман

10493. К вопросу о статической гелиевой пленке. II. Влияние, оказываемое малостью одного из измерений. III. Профиль пленки и его зависимость от температуры. Франкетти (On the problem of the static helium film. II. Effects due to the smallness of one dimension. III. The profile of the film and its dependence on temperature. Franchetti S.), Nuovo cimento, 1957, 5, № 1, 183—202; № 5, 1266—1280 (англ.; рез итал.)

II. Вычисляется зависимость энергии нулевых колебаний гелиевой пленки от ее толщины. Показано, что вычисления дают одинаковый по порядку величины результат независимо от того, рассматривать ли гелий как сплошную среду или пользоваться волновой функцией атомов гелия предложенного автором спец. вида. Изменение энергии оказывается обратно пропорциональным квадрату толщины пленки. Вычислена свободная энергия идеального бозе-газа, заключенного в ограниченный в одном измерении объем. Вычисления произведены для газа с квадратичным и линейным законом дисперсии. Л. Питаевский

III. На основе результатов, полученных в частях I и II, исследуется вопрос о профиле He-пленки и его зависимости от т-ры. Результаты расчета удовлетворительно согласуются с экспериментом. Обсуждено также термодинамич. условие образования пленки под действием ван-дер-ваальсовых сил; найдено, что это условие выполняется. Часть I см. РЖХим, 1957, 62982.

Резюме автора

10494. Второй вириальный коэффициент двуокиси углерода при низких температурах. Кук (The second virial coefficient of carbon dioxide at low temperatures. Cook D.), Canad. J. Chem., 1957, 35, № 3, 268—275 (англ.)

Измерены следующие значения второго вириального коэф. CO_2 (в *см³моль⁻¹*; в скобках указаны соответствующие т-ры): $127 \pm 13(+30)$, $168 \pm 8(0)$, $204 \pm 12(-25)$, $266 \pm 11(-40)$, $302 \pm 15(-50)$, $310 \pm 7(-60)$. Подробно описана аппаратура и методика измерений. В. Цукерман

10495. Самодиффузия в расплавленном хлористом натрии; проверка приложимости уравнения Нернста — Эйнштейна. Боруцкая, Бокрис, Китченер (Self-diffusion in molten sodium chloride: a test of the applicability of the Nernst-Einstein equation. Borucka Alina Z., Bockris O'M. J., Kitchener J. A.), Proc. Roy. Soc., 1957, A241, № 1227, 554—567 (англ.)

Методом меченых атомов (использовались Na^{22} и Cl^{36}) определены коэф. самодиффузии Na (индекс 1) и Cl (индекс 2). Результаты (в *см²/сек*) описываются ур-ниями $D_1 = 8\cdot 10^{-4}\exp(-4000/RT)$ (для 845—916°) и $D_2 = 33\cdot 10^{-4}\exp(-8500/RT)$ (для 825—942°). Подстановка этих величин в ур-ние Нернста — Эйнштейна для эквивалентной электропроводности $\Lambda = (F^2/RT)(D_+ + D_-)$ (F — число Фарадея, D_+ и D_- — коэф. самодиффузии катионов и анионов) приводит к значениям Λ, на 40% превышающим экспериментально наблюдаемые величины. Это расхождение авторы объясняют, исходя из предположения, что наряду с диффузией ионов Na и Cl в расплавленном NaCl, проявляющейся в перемещении одиночных дырок, наблюдается также диффузия нейтр. образований типа NaCl, проявляющаяся в перемещении спаренных вакансий. Такая интерпретация позволяет подобрать в соответствии с эксперим. данными коэф. диффузии индивидуальных Na^+ и Cl^-, а также рассчитать их числа переноса. В. Цукерман

10496. Структура стеклообразной окиси теллура. Брейди (Structure of tellurium oxide glass. Brady George W.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 1, 300—303 (англ.)

Используя Mo-K_α-излучение, автор получил дифракционную картину образцов стекла, содержащего 98,15 вес. % TeO_2 и 1,84 вес. % LiO_2. Атом Te окружен 6 атомами O, образующими искаженный октаэдр, так что 4 из них находятся на расстоянии 1,95 A, а 2 других — на расстоянии 2,75 A. Такая конфигурация аналогична расположению атомов кристаллич. TeO_2. Этот результат, а также способы сочленения октаэдров друг с другом в стеклообразном и кристаллич. состоянии обсуждаются с точки зрения существующих представлений о строении твердого тела.

В. Цукерман

10497. Рентгеновское рассеяние на малые углы от низших углеродных парафинов. Батри (Small-angle X-ray scattering from the low carbon paraffins. Buttrey John W.), J. Chem. Phys., 1957, 2[illegible], № 6, 1378—1381 (англ.)

Исследована интенсивность рассеяния монохроматизованного K-Cu-излучения на малые углы метаном

этаном, пропаном и бутаном при крит. т-ре. Для каждого из перечисленных в-в установлено увеличение интенсивности рассеяния на малые углы при приближении точки перехода жидкость — пар к крит. точке. Этот эффект связывается с соответствующим увеличением макроскопич. и стохастич. нарушений непрерывности электронной плотности. Размер «рассеивающих частиц» оценен в 3—8 А. Увеличение интенсивности рассеяния обусловлено, по-видимому, главным образом ростом числа областей нарушения непрерывности электронной плотности, но не их размеров. Результаты наблюдений качественно согласуются с соотношением $I(0) = n^2f^2(RT/V)\chi$, где $I(0)$ — интенсивность рассеяния на нулевой угол n атомами, имеющими структурный фактор f, χ — изотермич. сжимаемость. В. Цукерман

10498. **Влияние тепловой обработки на индикатрисы рассеяния натровоборосиликатного стекла. Войшвилло Н. А.**, Оптика и спектроскопия, 1957, 3, № 3, 281—288

Описаны результаты измерения индикатрис рассеяния образцов натровоборосиликатного стекла. Показано закономерное изменение формы индикатрисы в зависимости от длительности нагревания стекла. В кривых рассеяния тонких слоев молочного стекла обнаружен резкий максимум, в направлении которого рассеивается подавляющее кол-во энергии; это явление особенно резко выражено для кривых рассеяния компоненты света, поляризованной в плоскости рассеяния. Предложен способ определения размеров рассеивающих частиц по положению максимума на кривой рассеяния. В. Цукерман

10499. **Спектры комбинационного рассеяния стеклообразных тел при высокой температуре. Арран** (Spectres Raman des corps vitreux à haute température. Harrand Monique), Ann. phys., 1957, 2, № 5-6, 309—317 (франц.)

Проведено исследование интенсивностей и фактора деполяризации спектра КР стеклообразного SiO_2 при комнатной т-ре и 725° и тщательно дегидратированного B_2O_3 при комнатной т-ре (стеклообразное состояние), 300° (выше начала размягчения) и при 600° (расплав). Установлено, что интенсивность всех полос спектра SiO_2 (250—500, 600, 800 $см^{-1}$) увеличивается при 725°, причем это относится как к стоксовым, так и к антистоксовым компонентам. Возможное исключение составляет только полоса 95 $см^{-1}$, наблюдение над которой затруднено из-за маскировки возбуждающей линией λ 4358 А. Полосы 250—500, 600 и одна из компонент полосы 800 $см^{-1}$ поляризованы. Повышение интенсивностей полос СКР с т-рой происходит в соответствии с теорией Плачека, однако отношение интенсивностей стоксовых линий при 725 и 26° несколько отклоняются от теоретических, что связано, по мнению автора, с неприменимостью статистики Больцмана к конденсированным средам, какими являются стекла. В СКР B_2O_3 также наблюдалось увеличение интенсивности рассеяния при высокой т-ре. Узкая полоса 808 $см^{-1}$ сильно поляризована при 300 и 600°, при комнатной же т-ре — деполяризована, что связано с возникающими в стекле напряжениями. Эта полоса приписана колебаниям в группе BO_3. Кроме нее, в СКР стекла найдены 2 слабые полосы 1078—1172 и 1194 $см^{-1}$, отсутствующие в спектре при 300°, но легко различимые при 600°. В спектрах B_2O_3 при 300 и 600° найдена также слабая деполяризованная полоса 1250 $см^{-1}$. В. Колесова

10500. **Новый вязко-электрический эффект. Харт** (A new viscoelectric effect. Hart John), Physica, 1957, 23, № 8, 795—796 (англ.)

Исследован эффект изменения вязкости полупроводниковых жидкостей, возникающий при наложении постоянного электрич. поля, поперечного к направлению потока жидкости. Эксперименты проводились с *н*-амилацетатом на вискозиметре Оствальда, снабженном двумя медными концентрич. электродами, разделенными тефлоновой прокладкой. При нанесении на график изменений вязкости как функции частоты поля амилацетат показывает большое число максимумов. Положение и величина этих максимумов зависят от скорости потока жидкости между электродами в вискозиметре. Т. Заварова

См. также: Термодинамика 10518, 10520, 10525, 10535, 10536. Межмол. взаимодействие 10363—10365. Строение и физ. характеристики 10370. Др. вопр. 10247, 10248, 10262—10264

РАДИОХИМИЯ. ИЗОТОПЫ

Редакторы *В. И. Левин, В. В. Лосев, Г. А. Соколик*

10501. **Естественная ширина линий внутренней конверсии активного осадка радиотория. Латышев Г. Д., Сергеев А. Г., Крисюк Э. М., Острецов Л. А., Егоров Ю. С., Ширшов Н. М.**, Изв. АН СССР. Сер. физ., 1956, 20, № 3, 354—362

10502. **Радиоактивный распад Ne^{23}. Пеннинг, Шмидт** (Radioactive decay of Ne^{23}. Penning J. R., Schmidt F. H.), Phys. Rev., 1957, 105, № 2, 647—651 (англ.)

Измерения Брауна и Перец-Мендеса (Brown H., Perez-Mendez V., Phys. Rev., 1950, 78, 812) показали, что β-спектр Ne^{23} состоит из двух групп β-частиц с E гр. 4,21 ± 0,15 и 1,18 ± 0,04 *Мэв*, причем последняя относится к сверхразрешенным переходам, которые не наблюдаются в легких ядрах. Авторы заново исследовали схему распада Ne^{23} методами βγ- и γγ-совпадений. Обнаружены β-переходы с E гр. 4,39 ± 0,05, 3,95 ± 0,05 и 2,4 ± 0,1 *Мэв*. Показано, что найденные β-переходы не являются сверхразрешенными. γ-Линии дают совпадение между собой и с двумя последними β-переходами. Уточнены $T_{1/2}$ Ne^{23}, а также короткоживущих изотопов O^{15} и Ne^{19}, которые соответственно равны 37,6 ± 0,1; 123,95 ± 0,50 и 17,7 ± 0,1 сек. Приведена схема распада Ne^{23}. В. Ионов

10503. **О распаде Ce^{141}. Цорцоли** (On the decay of Ce^{141}. Zorzoli G. B.), Nuovo cimento, 1957, 5, № 1, 289—290 (англ.)

Путем изучения спектров γ-лучей и характеристич. рентгеновского излучения, сопровождающего β-распад Ce^{141}, был получен коэф. внутренней конверсии для *K*-оболочки. Показано, что изучаемый γ-переход соответствует мультипольности M1. Предложена схема распада. Образец Ce^{141} получен с помощью р-ции $Ce^{140}(n,\gamma)Ce^{141}$; среди продуктов распада найден также β-активный Pr^{143} с $T_{1/2}$ 13 дней. Ю. Воробьев

10504. **Перемещение атомов Ро и его соединений при радиоактивном распаде. Д'ай** (The displacement of atoms in polonium and its compounds by radioactive decay. D'Eye R. W. M.), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1957, 4, № 5-6, 367—368 (англ.)

Путем расчета показано, что при α-распаде, Ро в результате столкновений с ядрами отдачи (E = 100 *кэв*) смещается ~2000 атомов на 1 распад. При этом каждый атом PoO_2, $PoBr_4$, $PoCl_4$ и др. смещается ≥ 1 раза в сутки. Это явление, возможно, является причиной фазовых превращений в соединениях Ро и других радиоактивных в-в. В. Левин

10505. **Изучение возбужденных уровней Hg^{200} при распаде Tl^{200}. Херландер, Герхольм** (Excited levels in Hg^{200} studied from the decay of Tl^{200}.

Herrlander C. J., Gerholm T. R.), Nucl. Phys., 1957, 3, № 2, 161—184 (англ.)

Измерен $T_{1/2}$ Tl^{200}, оказавшийся равным (26,1 ± 0,4) часа. Найдено 14 конверсионных линий, соответствующих переходам Hg^{200}. Методом совпадений при спектрометрич. измерениях определена схема уровней Hg^{200}. Найдено, что переходы с E 368 и 579 *кэв* являются чистыми переходами типа $E2$. При распаде Tl^{200} обнаружено слабое позитронное излучение, спектр которого, вероятно, состоит из трех компонент, соответствующих переходам в основное состояние и на 2 первых возбужденных уровня. Tl получен из Pb-источника методом осаждения и бомбардировкой Au α-частицами с E 35 *Мэв*. Из Pb-источника кроме Tl^{200} были выделены примеси: Pb^{204m}; Pb^{203}; Pb^{202m}; Pb^{201} и Pb^{200} с $T_{1/2}$ 67,5 мин.; 52 часа; 3,6 часа; 9,4 часа; 21,5 часа. Резюме авторов

10506. Оже-электроны RaE. Новиков (Les electrons Auger du radium E. Novakov Mihomir), Bull. Scient. Conseil acad. RPFY, 1953, 1, № 1, 11—12 (франц.)

С помощью магнитного β-спектрометра, имеющего разрешение 0,46%, изучен спектр медленных электронов, испускаемых препаратом RaE (Bi^{210}). Обнаружено 3 линии с энергией 75, 80 и 86 *кэв*, интенсивности которых относятся как 2 : 0, 8 : 1. Эти линии объясняются следующим образом. При β-распаде RaE→ Po наблюдается внутреннее тормозное излучение, которое испытывает внутреннюю конверсию, так что вылетает один из внутренних электронов Po. При последующей перестройке электронных оболочек Po испускаются рентгеновские кванты, которые могут конвертировать, давая электроны Оже. Оже-электроны с энергией 75 *кэв* вылетают, по-видимому, с L-оболочки Po при конвертированном K—M-переходе. Линия 86 *кэв* может быть также приписана K—M-переходу. Происхождение линии 80 *кэв* остается невыясненным. Э. Топоркова

10507. Возможность существования Cm^{247} или его дочерних продуктов в природе. Даймонд, Фридман, Гиндлер, Филдс (Possible existence of Cm^{247} or its daughters in nature. Diamond H., Friedman A. M., Gindler J. E., Fields P. R.), Phys. Rev., 1957, 105, № 2, 679—680 (англ.)

$T_{1/2}$ α-распада Cm^{247} измерялся по скорости накопления Pu^{243} ($T_{1/2}$ 4,98 ± 0,02 часа), дающего γ-линию с E 84 *кэв* и испытывающего β-распад с E 560 *кэв*. Измерение активности Pu^{243} производилось по счету βγ-совпадений, которые регистрировались соответственно антраценовыми и NaJ (Tl)-кристаллами. Распад Cm^{247} идет по схеме: $Cm^{247} \xrightarrow[\alpha]{} Pu^{243} \xrightarrow[\beta^-]{} Am^{243} \xrightarrow[\alpha]{} Np^{239} \xrightarrow[\beta^-]{} Pu^{239} \xrightarrow[\alpha]{} U^{235} \xrightarrow[\alpha]{} \ldots$, причем $T_{1/2}$ Am^{243}, Np^{239}, Pu^{239}, и U^{235} 8600 лет, 2,23 дня; 24 400 лет и $7{,}1 \cdot 10^8$ лет соответственно. Авторы не обнаружили какого-либо излучения Pu^{243} в образце Cm, содержащего 2 *μг* Cm^{247}. Произведенные измерения показывают, что для Cm^{247} $T_{1/2} \leqslant 4 \cdot 10^7$ лет. На основании полученных результатов обсуждается вероятность нахождения в природе Cm^{247} и больших отношений $U^{235} : U^{238}$ в очень старых редкоземельных минералах. В. оно

10508. О периоде полураспада O^{20}. Тибергер (On the half-life of O^{20}. Thieberger R.), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1957, 4, № 5-6, 367 (англ.)

На основании теоретич. соображений для $T_{1/2}$ O^{20} получено значение $3(^{+8}_{-2})$ мин. В. Левин

10509. Разделение изотопов гелия ректификацией и термоосмосом. Кузнецов В. М., Ж. эксперим. и теор. физики, 1957, 32, № 5, 1001—1011 (рез. англ.)

Адиабатическая ректификационная колонна (РК) из нержавеющей стали (длина 8—10 *см*, диам. 7—8 *мм*) с насадкой (2,5-*мм* колечки из константановой проволоки диам. 0,25 *мм*) обеспечивает получение практически чистого He^3 при содержании 1—2% He^3 в исходной смеси $He^3 + He^4$ и скорости отбора He^3 8—10 *мл/час*. Предварительное обогащение He^3 от природного содержания до 1—2% предложено производить на термоосмотич. фильтре (ТФ) (РЖХим, 1957, 14593). Общий коэф. обогащения He^3 на РК и ТФ $\alpha \approx 10^5$—10^6. Определены основные характеристики РК и ТФ и сопоставлены с теорией. Для непрерывного анализа отбираемых из РК паров в интервале конц-ий 0,2—99,8% $He^3/(He^3 + He^4)$ создан двулучевой π-радиальный масс-спектрометрич. газоанализатор. В. Л.

10510. Обогащение изотопов при медленном испарении воды. Кноп, Штерн (Die Isotopenanreicherung bei langsamer Eindampfung von Wasser. Knop L., Stern F.), Repts «J. Stefan» Inst., 1956, 3, 149—156 (нем.)

Образцы воды свободно испарялись в открытом сосуде с поверхностью зеркала 0,16 $м^2$ от начального объема 4500 *мл* до 110 *мл* в течение 168—192 час. при т-ре воздуха 13,2—19,4° и давл. 740 *мм* рт. ст. По ранее описанной методике (РЖХим, 1957, 72024) измерялась плотность (П) отбираемых в процессе испарения проб воды и определялось их обогащение изотопами ($O^{18} + O^{17}$) (I) и D. При данных условиях испарения П водопроводной и морской воды по сравнению со стандартной водой увеличилась в среднем на $4{,}69 \cdot 10^{-6}$ и $1{,}85 \cdot 10^{-6}$ *г/см³* за счет обогащения I и D соответственно; а вода с П, предварительно увеличенной вакуумной ректификацией на $41{,}1 \cdot 10^{-6}$ *г/см³*, в результате испарения обеднилась I и D до такого же содержания, как и в первом случае. Увеличение конц-ии D на 10,6% при свободном испарении воды можно использовать при промышленном произ-ве D_2O. В. Любимов

10511. Экстракция Pa эфирами фосфорной кислоты. Фадж, Вудхед (Solvent extraction of protactinium with phosphate esters. Fudge A. J., Woodhead J. L.), Chemistry and Industry, 1957, № 33, 1122 (англ.)

Исследована экстракция Pa 0,07 *M* р-рами монобутил- (I) и дибутилфосфорной к-ты (II) в дибутиловом эфире. II экстрагирует значительно сильнее, чем I. Экстракционная способность чистого трибутилфосфата, по-видимому, обусловлена примесью II. В интервале конц-ий азотной к-ты 1—8 *M* происходит практически полная экстракция Pa, почти не зависящая от кислотности. Pa^{233} выделен из облученной нейтронами ThO_2 на носителе Nb_2O_5. Затем экстракцией 0,07 *M* р-ром II в дибутиловом эфире Pa без носителя отделен от Nb. Коэф. очистки от Nb ~500. Реэкстракция производилась 1 *M* р-ром HF. В. Левин

10512. Разделение продуктов деления методом дистилляции. II. Выделение рутения без носителя окислением сульфатом четырехвалентного церия. Камбара (蒸溜法による核分裂生成物の分離に關する研究. 第 2 報. 硫酸第二セリウムによる酸化蒸溜法. 神原富尚), 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1957, 6, № 5, 278—280 (японск.; рез. англ.)

Исследовано выделение радиоактивного Ru без носителя из смеси продуктов деления дистилляцией из серной к-ты с окислением сульфатом Ce(4+). Выход Ru несколько ниже, чем по перманганатному и бихроматному методам, но коэф. очистки высокий. Часть I см. РЖХим, 1957, 3671. В. Левин

10513. Измерение концентрации легкой воды в ее смеси с тяжелой водой с помощью ядерного резонанса. Митчелл, Филлипс (Zastosowanie rezonansu jądrowego do pomiarów stęzenia wody w mieszaninie wody i wody ciężkiej. Mitchell A. M. J.,

Phillips G.), Nukleonika, 1957, 2, № 1, 131—145 (польск.)
См. РЖХим, 1956, 77498

10514 К. **Радиоактивные элементы. Изд. 3-е, перераб.** Бреслер С. Е. М., Гостехиздат, 1957, 550 стр., илл., 16 р. 30 к.

10515 Д. **Получение высокоактивных препаратов Cr^{51}, Mo^{99}, W^{187}, Tc^{99m} и Re^{188} методом, основанным на изменении химического состояния при ядерных превращениях.** Торопова М. А. Автореф. дисс. канд. хим. н., ЛГУ, Л., 1957

10516 Д. **Исследование по изотопному обмену и выделению радиоактивных изотопов и изомеров ртути из ее органических производных.** Синотова Е. Н. Автореф. дисс. канд. хим. н., ЛГУ, Л., 1957

См. также: Радиоактивн. св-ва 10251, 10255. Изотопные эффекты 10314, 10350, 10360, 10523, 11162. Изотопный обмен 10354, 10707. Измерение активности 11104. Применения в исслед.: кинетики и механизма р-ций 10586, 10802, 11173; строения хим. соед. 10315, 10321, 10343, 13384; в физ. процессах 10478, 10495, 10704; в биохимии C^{14} 4182Бх, 4196Бх, 4434Бх, 4471Бх, 4491Бх, 4504Бх, 4506Бх, 4516Бх, 4519Бх, 4520Бх, 4596Бх, 4703Бх, 4704Бх, 4706Бх, 4711Бх, 4714Бх, 4735Бх, 4772Бх, 4807Бх, 4816Бх, 4818Бх, 4821Бх, 4827Бх, 4862—4864Бх, 4905—4908Бх, 4913Бх, 4939Бх, 4941Бх, 5085Бх, 5334Бх; O^{18} 4251Бх; P^{32} 4160Бх, 4277Бх, 4326Бх, 4368Бх, 4393Бх, 4721Бх, 4733Бх, 4826Бх, 4849—4851Бх, 4857Бх, 4858Бх, 4849Бх, 4948Бх, 5144Бх, 5180Бх; S^{35} 4376Бх, 4432Бх, 4455Бх, 4467Бх, 4645Бх, 4803Бх, 4824Бх, 4932Бх; K^{40} 4526Бх; F^{59} 5395Бх; Co^{60} 4234Бх, 4839Бх, 4843Бх; Y^{91} 4842Бх; J^{131} 4258Бх, 4429Бх, 4430Бх, 4636Бх, 4798Бх, 4815Бх, 4841Бх, 4848Бх, 4883Бх, 4898Бх; общие вопросы 4073Бх, 4135Бх, 4239Бх, 4270Бх, 4722Бх, 4723Бх, 4784Бх, 4785Бх, 5210Бх; в пром-сти 12238, 12564, 12788—12790, 13123, 13140; в аналитич. химии 10970, 10992, 11025. Хим. технол. вопросы ядерной техники 11815, 11833. Изотопы в геохимии 10850. Защита от излучений 11775, 11778. Радиоакт. отходы 11836. Радиохим. методика выделения редкоземельных эл-в 10782. Элемент 102 10787—10789

ТЕРМОДИНАМИКА. ТЕРМОХИМИЯ. РАВНОВЕСИЯ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Редактор *В. А. Соколов*

10517. **Термодинамика и эффект ядерной поляризации Оверхаузера.** Баркер, Менчер (Thermodynamics and the Overhauser nuclear polarization effect. Barker W. A., Mencher A.), Phys. Rev., 1956, 102, № 4, 1023—1029 (англ.)

Предлагавшийся ранее (РЖХим, 1955, 54446; 1956, 31701) метод расчета эффекта Оверхаузера (РЖХим, 1955, 54444) обобщен на случай, когда механизм явления представляет собой или процесс одновременного изменения спинов ядра и электрона в одном направлении, или изменение только спина ядра на противоположное: записывая схематически эти процессы в виде р-ций, автор использует обычные соотношения статистики и получает выражения для ядерной поляризации. Статистич. рассмотрение дополнено расчетами на основе феноменологич. термодинамики необратимых процессов; получено условие применимости линейной (т. е. использующей линейную связь между потоками и силами и соответственно соотношения симметрии для кинетич. коэф.) термодинамики, пригодное как в случае статистики Больцмана, так и в случае статистики Ферми для электронов. Это условие использовано при выводе выражения для заполнения близких зеемановских уровней. Показано, что результаты применения теории возмущения в случае некоторых механизмов ядерной релаксации согласуются с результатами термодинамич. расчетов с точностью до членов второго порядка малости в разложении в ряд. Проведена колич. оценка малого эффекта ядерно-электронного дипольного взаимодействия, уменьшающего эффект Оверхаузера в Li.

К. Родионов

10518. **Термодиффузия в жидкостях. Влияние неидеальности и ассоциации.** Тихачек, Кмак, Дриккамер (Thermal diffusion in liquids; the effect of non-ideality and association. Tichacek L. J., Kmak W. S., Drickamer H. G.), J. Phys. Chem., 1956, 60, № 5 600—665 (англ.)

На основе феноменологич. термодинамики необратимых процессов показано, что термодиффузионное отношение α, определяемое из ур-ния $J_1 = -\rho D\,[\mathrm{grad}x_1 - (\alpha x_1 x_2/T)\cdot\mathrm{grad}T]$ (J_1 — поток компонента 1), для стационарного состояния бинарного р-ра выражается ф-лой:

$$\alpha = \overline{V}_1\overline{V}_2\cdot(Q_2^{*\prime}/\overline{V}_2 - Q_1^{*\prime}/\overline{V}_1)/\overline{V}x_1\partial\mu_1/\partial x_1 \qquad (1),$$

где μ_k—химический потенциал, x_k—мол. дробь, $\overline{V}_k$—парц. мол. объем k-го компонента, V—мол. объем р-ра, $Q_k^{*\prime}$ —величины, связанные с энергией активации движения. $Q_1^{*\prime}$ представляет собой разность между полной энтальпией, переносимой одним молем движущихся молекул типа 1 в р-ре, и средней энтальпией одного моля молекул типа 1 в том же р-ре. Кинетич. вывод на основе работы Пригожина и др. (Prigogine I. и др. Physica, 1950, 16, 577, 851) дает

$$\alpha = \overline{V}_1\overline{V}_2\ (q_2/\overline{V}_2 - q_1/\overline{V}_1)/\overline{V}RT \qquad (2),$$

где q_i — часть энергии активации, переносимая с i-м компонентом, так что ур-ния (1) и (2) отличаются друг от друга заменой $x(\partial\mu/\partial x)$ на RT. При различных конц-иях измерены α смесей: C_6H_6-циклогексан, C_6H_6-CCl_4, циклогексан-CCl_4, C_6H_6-метанол, *н*-бутиловый спирт-CS_2, изобутиловый спирт-CS_2, этанол-триэтиламин, этанол-диэтиламин, вода-диэтиламин, вода-этанол, вода-метанол. Величины $x(\partial\mu/\partial x)$ оценены по литературным данным, α вычислены по ур-нию (1); теоретич. кривые удовлетворительно передают ход концентрационной зависимости α. Концентрационную зависимость можно также предсказать, пользуясь представлением об энтальпии активации, связанной с локальным расширением (в отличие от энтальпии активации, связанной с ориентационными эффектами). Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 50315.

В. Анзигитов

10519. **Определение констант SO_2, характеристических для способа разделительной трубки.** Вулькопф (Die Bestimmung der für das Trennrohrverfahren charakteristischen Konstanten des SO_2. Wullkopf H.), Z. Phys., 1956, 146, № 3, 389—392 (нем.)

Применительно к теории Давида (РЖХим, 1953, 8173) с помощью пробной разделительной трубки при давл. 1 *атм* определены следующие характеристич. константы: радиус $R_0 = 0{,}25$ *см*, разделительная длина трубки $L_0 = 870$ *см*, пропускная способность $S_0 = 1{,}2$ *см*^{3} в день и расход мощности $Q_0 = 0{,}58$ *вт/см*, необходимые при расчете термодиффузионной колонки для обогащения SO_2 тяжелым изотопом S^{34}. Средний коэф. термодиффузии $\alpha \approx 0{,}22\cdot 10^{-3}$, появление турбулентности при $\xi \approx 1{,}7$ (ξ — безразмерный параметр, равный отношению фактич. разности радиусов внешней и внутренней трубок к R_0). Полученные данные позволили установить зависимость между миним. дли-

ной разделительной трубки при заданном ξ и требуемой конечной конц-ией S^{34}. Примерный расчет показывает, что для обогащения SO_2 изотопом S^{34} на 80% необходима разделительная трубка длиной 180 *м* с потребляемой мощностью 15 *квт*. Стационарный режим устанавливается через год работы, получаемая пропускная способность равна 1,8 *см*³ обогащенного газа в день. Г. Бабкин

10520. **Квантовая теория явления переноса (3). Возникновение энтропии и коэффициент переноса жидкости (4). Некоторые замечания. Мори** (輪送現象の量子理論. III. *entropy* 生成と液體の輪送係數. IV. *Some remarks*. 森肇), 物性論研究, Буссэйрон кэнкю, 1956, № 92, 24—42; № 94, 38—48 (японск.)

Части 1 и 2 см. РЖФиз, 1956, 22501, 23386.

10521. **Колебания решетки и теплоемкость графита. Болдок** (Lattice vibrations and specific heat of graphite. Baldock G. R.), Philos. Mag., 1956, 1, № 9, 789—802 (англ.)

Колебания решетки графита можно приближенно описать, пренебрегая взаимодействием между смещениями параллельно и перпендикулярно слою. Нормальные колебания тогда разделяются на 2 типа, которые можно назвать плоскостными и поперечными. Рассчитано точно распределение частот поперечных колебаний и с помощью приближенной оценки распределения плоскостных нормальных колебаний получена и сравнена с эксперим. данными теплоемкость при 1,5—1000° К. Выше 200° атомная модель дает результаты, близкие к полученным на основе суперпозиции двух дебаевских моделей двумерного континуума, но ниже 100° взаимодействие между слоями становится существенным. Ниже 20° поперечные колебания преобладают, и результаты весьма чувствительны к коэф. взаимодействия между вторыми соседями в слое. Этот коэф. близок к некоторой критич. величине, которая получается, если силу, возвращающую атом в положение равновесия в простом слое, можно считать действующей только против изгиба связей, направленного вне плоскости. Показано, что для любого двумерного кристалла спектр поперечных колебаний аномален при низких частотах всякий раз, когда функция, представляющая потенциальную энергию, удовлетворяет некоторым условиям, и что эти условия выполнены, если функция не зависит от любых поворотов кристалла как целого на малые углы. Резюме автора

10522. **О заторможенном вращении ортоводорода в твердом состоянии. Накамура, Урю** (固體狀態に於けるオルソ水素の廻轉狀態の消滅·中村傳,瓜生典清), 物性論研究, Буссэйрон кэнкю, 1956, № 96, 49—63 (японск.)

10523. **Изотопные эффекты в термодинамических функциях заторможенного ротатора. Стокмейер** (Isotope effects on thermodynamic functions of hindered rotators. Stockmayer W. H.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 1, 321—322 (англ.)

По частному сообщению Стивенсона и Морроу разность теплоемкостей твердых CD_4 и CH_4 от 33° до т. пл. может быть хорошо передана при предположении, что доля, вносимая заторможенным вращением, равна разности между долями вносимыми гармонич. колебаниями с отношением частот $\sqrt{2}$, хотя для каждого из в-в движение не сильно заторможено и заметно ангармонично. Проведен анализ изотопного эффекта с асимптотич. разложением функции распределения, данным Кирквудом. Показано, что изотопные эффекты для функции свободной энергии сводятся к таковым для гармонич. осциллятора только при высоких барьерах или очень низких т-рах. Для теплоемкости же отклонения должны наблюдаться только при очень высоких т-рах, когда вся теплоемкость может быть передана в приближении гармонич. осциллятора, так что приближение Питцера — Гуинна (Pitzer K. S., Gwinn W. D., J. Chem. Phys., 1942, 10, 428) является удовлетворительным для рассмотрения изотопных эффектов в теплоемкостях, но не при рассмотрении скоростей р-ций или равновесий. М. Дяткина

10524. **Термодинамические функции некоторых простых соединений фтора. Поттер** (Thermodynamic functions of some simple fluorine compounds. Potter Robert L.), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 2, 394—397 (англ.)

Термодинамические функции находящихся в состоянии идеальных газов при 1 *атм* F, F_2, HF, DF, а также природной изотопной смеси (I) HF и DF вычислены (без учета участия ядерных спинов) из спектроскопич. данных для интервала т-р от 298,16 до 5000° К через каждые 100°. При 298,16° К значения (в *кал/моль град*) $-(F^0 - H^0)/T$, C_p^0, S^0 и $(H^0 - H_0^0)/T$, равны: для F 32,6909, 5,4364, 37,9163, 5,2254; для F_2 41,369, 7,485, 48,445, 7,075; для HF и I 34,616, 6,964, 41,509, 6,893; для DF 35,999, 6,964, 42,923, 6,925. Термодинамич. функции I (в S^0 не учтена энтропия смешения) во всем интервале т-р отличаются от функций HF не больше чем на 0,001. И. Рысс

10525. **Уравнения для средней теплоемкости газов. Бёргер** (Gleichungen für die mittlere spezifische Wärme von Gasen. Börger H.), Allgem. Wärmetechnik, 1957, 8, № 1, 12—15 (нем.)

Показано, что из нескольких типов ур-ний зависимости средней теплоемкости газов от т-ры для газов CO_2, H_2O, O_2, N_2 в интервале 0—1500° лучшим является ур-ние $C_{p_{cp}} = a + b/T + c/T^2$. Среднее отклонение опытных данных от рассчитанных по этому ур-нию в отдельных случаях составляет 0,35—2%, а в случае газовых смесей ~1%. Даны ур-ния зависимости $C_{p_{cp}} = f(T)$ для CO_2, H_2O, O_2 и N_2 с численными значениями *a*, *b*, *c*. Эти ур-ния рассчитаны с использованием литературных данных (Justi E., Spezifische Wärme, Enthalpie, Entropie und Dissoziation technischer Gase, Berlin, 1938) по ΔH газов без учета их диссоциации. Приведено несколько примеров вычислений средней теплоемкости смесей газов. И. В.

10526. **Теплоемкость при низких температурах диборида магния (MgB_2) и тетраборида магния (MgB_4). Свифт, Уайт** (Low temperature heat capacities of magnesium diboride (MgB_2) and magnesium tetraboride (MgB_4). Swift Robinson M., White David), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 14, 3641—3644 (англ.)

В калориметре, подобном описанному ранее (Johnston H. L., Kerr E. C., J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 4733), измерены теплоемкости C_p MgB_2 (I) и MgB_4 (II) при 18—305° К. Исследованные образцы были получены прямым соединением Mg (99,9%) и B (99,70 ± ± 0,25%) при 900 ± 25° и 1050 ± 25° С и содержали 93,90 и 89,42 вес. % I и II соответственно. C_p I и II при низких т-рах не следуют закону T^2. Вычислены и табулированы C_p, S^0, $(H^0 - H^0_0)/T$ и $-(F^0 - H_0^0)/T$ I и II при 20—300° К (шаг 5—10°). При 298,16° К S^0 I и II равны 8,60 ± 0,04 и 12,41 ± 0,06 энтр. ед. соответственно. В. Колесов

10527. **Сплавы магния с кадмием. VIII. Теплоемкости Mg_3Cd и $MgCd_3$ в интервале от 20 до 290°. Теплоты образования, свободные энергии и энтропии образования и остаточные энтропии. Джонстон, Стеррет, Крэйг, Уоллес** (Magnesium-cadmium alloys. VIII. Heat capacities of Mg_3Cd and $MgCd_3$ between 20 and 290°. The standard heats, free energies and entropies of formation and the residual entropies. Johnston W. V., Sterrett K. F., Craig R. S.,

Wallace W. E.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 14, 3633—3637 (англ.)

В развитие предыдущей работы (часть VII, РЖХим, 1955, 5272) определены термодинамич. функции Mg_3Cd (I) и $MgCd_3$ (II). C_p I и II определялась в адиабатич. калориметре при 20—290° с точностью 0,1—0,2%. Аномальные пики C_p, соответствующие разупорядочению сплавов, обнаружены при 150,6° С для I и при 83,8° для II. Особое внимание обращалось на достижение равновесных условий в области разупорядочения. Малые аномалии C_p при ~ 310 и ~ 200° К для I и II соответственно обусловлены замораживанием реакции образования I и II в твердом состоянии из твердого р-ра компонентов. Эти аномалии носят кинетич. характер и при больших скоростях нагрева сдвигаются в сторону больших т-р. Остаточные энтропии, ΔH_{298}, ΔF_{298} и ΔS_{298} составляют $0{,}03 \pm 0{,}04$ энтр. ед., $0{,}16 \pm 0{,}04$ энтр. ед.; -1330 ± 50 *ккал/г-атом*, -1130 ± 60 *кал/г-атом*; -1286 ± 45 *кал/г-атом*; -1177 ± 55 *кал/г-атом*; $-0{,}15 \pm 0{,}02$ энтр. ед. и $0{,}16 \pm 0{,}02$ энтр. ед. для I и II соответственно. Указываются возможные причины расхождения ΔH с ранее опубликованными данными (Buck T. M. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 136). Л. Резницкий

10528. Константа равновесия обратимых химических реакций. Крупковский (Equilibrium constant of reversible chemical reactions. Krupkowski A.), Bull. Acad. polon. sci., 1957, Cl. 3, 5, № 2, 171—176, XV (англ.; рез. русск.)

На основе понятия заместительного давления Φ (РЖХим, 1957, 26066), определяемого зависимостью $RT \ln \Phi = \int_{1am}^{P} V dP$, получена ф-ла для константы равновесия $K_\Phi = \left[\Phi_1^{k_1} \cdot \Phi_2^{k_2} \ldots\right]_B / \left[\Phi_1^{k_1} \cdot \Phi_2^{k_2} \ldots\right]_A$. Преобразованием этой ф-лы получены зависимости, определяющие значения K для случаев, когда в р-ции принимают участие газы и в-ва в р-ре. А. З.

10529. Некоторые графические методы определения констант равновесия. II. Метод «криволинейного построения» для двух переменных величин. Силлен. III. Метод проекционного сечения для систем из двух параметров. Россотти, Россотти, Силлен. IV. Метод для случая трех переменных $w, (x, y)$. Силлен (Some graphical methods for determining equilibrium constants. II. On «curve-fitting» methods for two-variable data. Sillén Lars Gunnar. III. A projection strip method for two-parameter systems. Rossotti F. J. C., Rossotti Hazel, Sillén Lars Gunnar. IV. On methods for three-variable data $w(x, y)$. Sillén Lars Gunnar), Acta chem. scand., 1956, 10, № 2, 186—202; 203—214; № 5, 803—811 (англ.)

II. Описаны графич. методы определения неизвестных констант (параметров) $p_1, p_2, \ldots$ на основании ряда величин $y(x)$ в том случае, когда известна $y(x, p_1, p_2, \ldots)$. Если x, y и p_i могут быть избраны таким образом, что один или два параметра связываются с переменными так, чтобы дать «нормализованные переменные» $X = x + p_1$, $Y = y + p_2$, то параметры могут быть найдены с помощью «нормализованной кривой». Такое построение кривой предпочтительнее численного или элиминационного метода. Рассмотрен случай нахождения 3 параметров, когда $y(x)$ можно преобразовать в семейство кривых $Y(X, p_3)$ и параметры p_1 и p_2 определяются из сдвига координатных осей, а параметр p_3 — по виду кривой. Линейное построение является частным случаем «криволинейного построения», обладающим рядом ограничений. Приведены примеры определения одной или двух сложных констант и определения коэф. простых полиномов. При кол-ве параметров > 2—3 предложен «метод вытягивания» и последовательного приближения, в котором 1-я операция не может быть использована без 2-й. Использование сглаженной кривой вместо эксперим. точек требует большой осторожности.

III. Предложен метод описания функции $y(x)$, характеризующей какие-либо эксперим. данные, при помощи двух параметров p_1 и p_2. Согласно этому методу величина параметра p_2 определяет форму кривой $y(x)$, в то время как величина параметра p_1 фиксирует положение этой кривой на оси x. Величины p_1 и p_2 могут быть получены в результате сравнения формы и положения эксперим. кривой $y(x)$ с теоретич. кривой $y(X)p_2$, вычисленной для различных величин p_2. Рассмотрен более удобный вариант их определения при помощи сравнения значений $(x)_y$ с набором теоретич. кривых $p_2(X)_y$, где нормализующая функция $X = x + p_1$. Описанная методика использовалась при вычислении констант равновесия для ряда систем, содержащих полиядерные продукты гидролиза. Указывается на возможность ее применения к системам, содержащим одноядерные комплексы. Показана применимость набора кривых $p_2(X)_y$ для быстрого вычисления теоретич. кривой $y(x)$ у систем с известными величинами параметров p_1 и p_2. С. Бык

IV. На основании предложенных выше методов графич. обработки эксперим. данных, включающих 2 переменные $y(x)$, рассмотрены графич. методы определения ряда неизвестных констант (параметров) $p_1, p_2, \ldots$ из набора данных, включающих 3 переменных (w, x, y), в том случае, когда известна функция $w(x, y, p_1, p_2, \ldots)$. Показано, что в некоторых случаях путем преобразования переменных удается свести задачу к случаю с двумя переменными. В других случаях функция может быть преобразована в $w(x, f_1(y), f_2(y), \ldots)$. Путем рассмотрения сечения при постоянных значениях величины y, искомые параметры могут быть затем найдены в результате двух последовательных операций с двумя переменными. В качестве иллюстрации метод применен к экстрактивному равновесию комплексов с общей ф-лой $B(HA)_p(H)_{-n}$ (B — ион металла, HA — к-та). Приведены методы, не требующие сведений к задаче с двумя переменными. Часть I см. РЖХим, 1957, 7800. С. Бык

10530. Изменение свободной энергии в реакциях превращения кислот. Богомолов А. И., Шиманский В. К., Тр. Всес. нефт. н.-и. геологоразвед. ин-та, 1957, вып. 105, 279—286

Дана термодинамич. оценка вероятности процессов разложения органич. к-т по схемам: 1) образование олефина с отщеплением CO_2, 2) образование олефина, CO и H_2O, 3) кетонное превращение и 4) полная деструкция до CO_2, CH_4, C и H_2O. Из изменения ΔF^0 вытекает, что наиболее вероятными при $t < 225°$ являются 1-й и 4-й процессы. Л. Резницкий

10531. Термическая диссоциация хлористого и бромистого хрома. Щукарев С. А., Толмачева Т. А., Оранская М. А., Украинцева Э. А., Ж. неорган. химии, 1956, 1, № 8, 1697—1702

Циркуляционным методом изучены равновесия р-ций $CrCl_2 + H_2 \rightleftarrows Cr + 2HCl$ (в интервале 688—788°) и $CrBr_2 + H_2 \rightleftarrows Cr + 2HBr$ (737—822°). Подход к равновесию достигался как со стороны восстановления галогенида водородом, так и со стороны окисления Cr галогеноводородом. На основании эксперим. данных рассчитаны значения давлений диссоциации $CrCl_2$ и $CrBr_2$, а также энтальпии и энтропии образования этих соединений. Полученные значения сопоставлены с литературными. Ю. Заверняев

10532. Равновесие между пиридином и пиперидином. Хейлс, Херингтон (Equilibrium between pyridine and piperidine. Hales J. L., Herington E. F. G.), Trans. Faraday Soc., 1957, **53**, № 5, 616—622 (англ.)

В приборе, аналогичном прибору для дегидрирования нафтенов (Herington, Rideal, Proc. Roy. Soc., 1947, **A190**, 289), изучено равновесие при 140—260° в системе пиридин (I) — H_2 — пиперидин (II) путем пропускания над катализатором тока H_2, насыщ. парами смеси I и II. Для смесей, содержащих < 50% I, анализ производился измерением УФ-спектра поглощения; в смесях, содержащих < 50% II — путем титрования 0,02 н. р-ром H_2SO_4 с фенолфталеином. Испытаны различные катализаторы. ZnO, Cr_2O_3, Al_2O_3 даже при 300° не активны; Ni на кизельгуре активен при 140—185°, но быстро отравляется при более высоких т-рах; Pd на угле высокоактивен, отравляется медленно и легко регенерируется путем нагревания в H_2 или воздухе при 400°. Посредством изучения ИК-спектров и масс-спектрометрии среди побочных продуктов найдены: N-*н*-бутилпиперидин, N-циклопентилпиперидин, N-*н*-амилпиперидин и NH_3; парафины не обнаружены. Равновесие р-ции $C_5H_5 + 3H_2 \rightleftarrows C_5H_{11}$ выражается ур-нием $\lg K_p = -20{,}81 + 10{,}56 \cdot 10^3/T$; $\Delta H = -48{,}32 \pm 0{,}18$ *ккал/моль*; $\Delta S = 95{,}21 \pm 0{,}69$ энтр. ед. Полученные результаты сравниваются с данными для равновесия $C_6H_6 + 3H_2 \rightleftarrows C_6H_{12}$. Б. Анваер

10533. К вопросу об изучении гетерогенных реакций с применением истирающего перемешивания (исследование кислотного разложения шеелита). Меерсон Г. А., Павлюк Р. А., Ж. неорган. химии, 1957, **2**, № 6, 1377—1382

Кислотное разложение шеелита (I) по р-ции $CaWO_4 + 2HCl \rightarrow H_2WO_4 + CaCl_2$ изучалось при 20 и 80° в аппаратах двух типов: 1) в стеклянном реакторе с мешалкой и обратным холодильником и 2) во вращающемся фарфоровом барабане с шарами, истирающими пленку образующейся вольфрамовой к-ты, что приводило к более быстрому достижению равновесия. За константу равновесия принято выражение $K = [CaCl_2]/[HCl]^2$. $K \sim 10\,000$, следовательно разложение I требует с точки зрения равновесных условий весьма малой [HCl]. Принятые в практике переработки I неэкономичные режимы — большой избыток и высокая конц-ия горячего р-ра HCl — не оправдываются равновесными условиями, а зависят от торможения р-ции образующейся пленкой H_2WO_4.

Л. Резницкий

10534. Ответ на новое письмо А. Ф. Капустинского. Карапетьянц М. Х., Ж. физ. химии, 1957, **31**, № 6, 1417—1419

См. РЖХим, 1957, 22239.

10535. Приложение теоремы соответственных состояний к насыщенным жидкостям и парам. Хобсон, Уибер (Theorem of corresponding states applied to saturated liquids and vapors. Hobson Merk, Weber James H.), A. I. Ch. E. Journal, 1956, **2**, № 3, 354—359 (англ.)

Исследуется применение коэф. $Z = PV/RT$ в крит. точке для вычисления параметров 2-фазной области жидкость — газ для чистых в-в и для смесей. В. С.

10536. Скрытая теплота испарения. Карасава (On the latent heat of vaporization. Karasawa Koreyoshi), Proc. 4th Japan Nat. Congr. Appl. Mech. 1954, Tokio, 1955, 329—332 (англ.)

Предложены выражения для вычисления скрытой теплоты испарения и вязкости жидкостей в зависимости от т-ры. В. С.

10537. О теплотах разбавления растворов хлоридов щелочных металлов в высококонцентрированной перекиси водорода. Кесслер Ю. М., Горбанев А. И., Изв. вост. фил. АН СССР, 1957, № 4-5, 75—80

В ледяном калориметре, устройство которого, за исключением некоторых небольших изменений, описано ранее (Bartholomé E., Clusius K., Z. phys. Chem., 1935, **B28**, 167), измерены интегральные теплоты растворения при 0° NaCl и KCl ($m = 0{,}003$—$1{,}0$), RbCl и CsCl ($m = 0{,}003$—$0{,}06$) в 99,99%-ной H_2O_2, а также NaCl и KCl ($m = 0{,}004$—$0{,}4$) в 97,3 и в 94,3%-ной H_2O_2 с точностью ± 0,4—0,6%. Точность измерения тепловых эффектов порядка 0,2—7 *кал* не ниже 0,02 *кал*. Из интегральных теплот растворения рассчитаны теплоты разбавления р-ров NaCl, KCl, RbCl, CsCl в 99,99%-ной H_2O_2 и KCl в 94,3%-ной H_2O_2 с точностью 7—15% для NaCl и 10—30% для всех других солей. Теплоты разбавления р-ров NaCl, RbCl, CsCl в 99,99%-ной H_2O_2 и KCl в 94,3%-ной H_2O_2 уже при $m < 0{,}004$ противоположны по знаку теоретическим значением. Теплота разбавления KCl в 99,99%-ной H_2O_2 совпадает по знаку с теоретич. значением во всем изученном интервале конц-ий, но расхождение с теорией в области малых конц-ий обратно по знаку расхождению в водн. р-ре. Несовпадение опытных и теоретич. данных связано, по мнению авторов, с пренебрежением теорией Дебая — Гюккеля роли ионных пар и изменением энергии сольватации с конц-ей.

И. Васильева

10538. Теплоты реакций органических галоидных соединений. VI. Каталитическое гидрирование некоторых фторалкилов. Лачер, Кьянпур, Парк (Reaction heats of organic halogen compounds. VI. The catalytic hydrogenation of some alkyl fluorides. Lacher J. R., Kianpour A., Park J. D.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 10, 1454—1455 (англ.)

Определены теплоты гидрирования *н*-C_3H_7F (I) и *изо*-C_3H_7F (II) в проточном калориметре, описанном ранее (РЖХим, 1957, 26080) при 248°. Катализатором служил палладий на активированном угле. $-\Delta H$ в *ккал/моль* равны 22,88 ± 1,6% для I и 21,11 ± 0,69% для II. Приведены ИК-спектры поглощения I и II. Часть V см. РЖХим, 1957, 47326. А. Корнилов

10539. Испарение при малых давлениях. Бэрроуз (Evaporation at low pressures. Burrows G.), J. Appl. Chem., 1957, **7**, № 7, 375—384 (англ.)

Рассмотрены известные ур-ния для процесса испарения при малых давлениях, основанные на простых кинетич. предпосылках, и показано, что они справедливы лишь при определенных ограничительных условиях. Развита теория, учитывающая межмолекулярные столкновения в процессе испарения (РЖХим, 1955, 15568). Предложены полуэмпирич. ур-ния для различных условий испарения при малых давлениях и на примерах испарения ртути и льда показано, что учет межмолекулярных столкновений приводит к согласию вычисленных значений с экспериментальными.

А. Золотаревский

10540. Теплота сублимации бора и система бор — окись бора в газообразном состоянии. Серси, Майерс (The heat of sublimation of boron and the gaseous species of the boron-boric oxide system. Searcy Alan W., Myers Glifford E.), J. Phys. Chem., 1957, **61**, № 7, 957—960 (англ.)

Методом Кнудсена измерено давление пара и вычислена теплота сублимации B, $\Delta H_{298}{}^0 = 139 \pm 4$ *ккал/моль*, при 298° K, и B_2O_3 88,7 ± 0,4 *ккал/моль* при 0° K. Использовались тигли из графита, тантала и ZrB_2. При 1330—1440° K наблюдалась р-ция $2B(тв.) + 2MgO(тв.) \rightarrow B_2O_2(газ) + 2Mg(газ)$. Теплота образования B_2O_2(газ) равна — 107 ± 4 *ккал/моль* при 298° K, что удовлетворительно совпадает с литературными данными. Л. Резницкий

10541. Об условиях образования и разложения сульфатов цинка и кадмия. Цефт А. Л., Тр. Иркутского горно-металлург. ин-та, 1955, вып. 7, 3—25

Давление диссоциации $ZnSO_4$ (I) и $CdSO_4$ (II) изучено статич. методом. I претерпевает полиморфное превращение при 713°. Диссоциация I и II протекает ступенчато через основные соли $3ZnO \cdot 2SO_3$ (III) и $5{,}5CdO \cdot 2SO_3$ (IV). Предложены ур-ния для вычисления давления диссоциации: для I $\lg P$(атм.) $= -16\,150/T + 14{,}85$ ($< 713°$) и $\lg P$(атм.) $= -9740/T + 8{,}40$ ($> 713°$); для II $\lg P$(атм.) $= -12\,650/T + 9{,}25$; для III $\lg P$(атм.) $= -12\,260/T + 9{,}96$; для IV $\lg P$(атм.) $= -14\,100/T + 10{,}12$. Вычислены $\lg K_p$ и $\Delta F°$. Л. Резницкий

10542. Парциальное давление фтористоводородной кислоты над растворами фтористого калия в фтористоводородной кислоте. Бейнс, Дейвис (The partial pressure of hydrofluoric acid over solutions of potassium fluoride in hydrofluoric acid. Baines A., Davies A.), J. Appl. Chem., 1955, 5, № 5, 242—244 (англ.)

Экспериментальные данные по давлению паров HF над р-рами KF в HF (Cady G. H., J. Amer. Chem. Soc., 1934, 56, 1431) выражены ур-нием $\lg P$ (*мм* рт. ст.) $= 2{,}0733 - 4244\ (1/T) + 0{,}2975\ C + 47{,}94\ C/T - 0{,}003785\ C^2$, где T — абс. т-ра, C — конц-ия HF в р-ре в вес. %. В области 38—44% HF в р-ре и 70—150° уравнение дает значение P с погрешностью $< 5\%$. А. Золотаревский

10543. Равновесие жидкость — пар в системах бензол-*н*-гексан и бензол — циклогексан. Кумар-кришна-Рао, Свами, Нарасинга-Рао (Vapor-liquid equilibria of benzene-*n*-hexane and benzene-cyclohexane systems. Kumarkrishna Rao V. N., Swami D. R., Narasinga Rao M.), A. I. Ch. E. Journal, 1957, 3, № 2, 191—197 (англ.)

С помощью прибора циркуляционного типа исследовано равновесие между жидкостью и паром в системах бензол (I) — *н*-гексан (II) (при давл. от 4 до 10 *ата*) и I — циклогексан (III) (при давл. от 4,5 до 18,3 *ата*). В системе I — II азеотроп не образуется. Зависимость мол. доли I в азеотропе, образующемся в системе I — III, от давления P(*ата*) выражается эмпирич. ур-нием $x_{1\,аз} = 1/(1 + 10^k)$, где $k = 0{,}103 \cdot P(P - 66{,}16)/(P + 175{,}4)$. Опытные данные хорошо описываются ур-ниями Редлиха и Кистера с тремя константами. В. Коган

10544. Периодическая зависимость приведенной температуры плавления от порядкового номера элемента. Воронель А. В., Ж. физ. химии, 1957, 31, № 5, 1177—1178

Приведенная т-ра плавления ($T_т/T_{крит}$, где $T_т$—т-ра тройной точки) является периодич. функцией порядкового номера в периодической системе Д. И. Менделеева. Эта закономерность установлена пока для металлов главных подгрупп и подгруппы Cu и Zn. Вычислены крит. т-ры для Rb ($1100 \pm 100°$), In ($3100 \pm 200°$), Tl ($3000 \pm \pm 200°$), Si ($\sim 5700°$) и Te ($\sim 2300°$). Н. Груздева

10545. К процессу плавления щелочных солей. Зауэрвальд (Zum Schmelzprozeß bei Alkalisalzen. Sauerwald Franz), Leopoldina, 1955, 1, № 4—6, 74—79 (нем.)

Рассмотрены процесс плавления и изменение объема (ΔV) в-ва, происходящие при плавлении в связи с изменением состояния упорядоченности при разрушении пространственной решетки твердого тела. Дан обзор различных методов определения ΔV при высоких т-рах. Приведены величины ΔV и кривые зависимости энтропии плавления от ΔV для галогенидов Cs, Rb, K, Na. Рассмотрение этих кривых приводит к выводу, что чем больше энтропия плавления, т. е. увеличение разупорядоченности, тем больше ΔV. Отмечена зависимость между энтропией плавления и энергией решетки соединений. И. Васильева

10546. О превращениях пара-дихлорбензола при низкой температуре. Бюиль-Боден (Sur les transformations du paradichlorobenzène à basse température. Buyle-Bodin Maurice), C. r. Acad. sci., 1957, 244, № 20, 2495—2497 (франц.)

Изучение квадрупольного резонанса показало, что моноклин. α-форма n-$C_6H_4Cl_2$ после медленного охлаждения до —196°, выдерживания при этой т-ре в течение нескольких часов и медленного нагревания до комнатной т-ры дает форму I. Другая форма (II) получается при охлаждении α-формы до т-ры не ниже —120°. I и II являются параморфными формами, отличающимися между собой лишь межмолекулярными связями. Очень медленное охлаждение до —50° приводит к γ-форме (РЖХим, 1957, 33738), которая устойчива до —196° и переходит в α-форму при нагревании до —10°. α-Форма устойчива в области от —10 до —80°. Б. Анваер

10547. О «тройном плавлении» трипальмитина. Сэто, Асаи, Мито (On the «triple melting» of tripalmitin. Seto Tsuneo, Asai Kenjiro, Mitto Akira), Mem. Coll. Sci. Univ. Kyoto, 1956, A28, № 1, 1—10 (англ.)

Исследован механизм «тройного плавления» трипальмитина (I) термич., рентгенографич., микроскопич., а также методами электронной дифракции и измерения диэлектрич. проницаемости. Подробно описана методика проведения термич. анализа. Обнаружены 3 полиморфные модификации I (в скобках тип решетки и т-ра плавления): α (гексагональная, 44°), β′ (моноклинная, или близкая к ней, 56,5°), β (триклинная, 65°). Обсуждены возможности вращения пальмитиновых цепей I и степень свободной ориентации этих цепей относительно связей С—О—С. Изучена температурная зависимость физ. свойств и устойчивости α-, β′- и β-модификаций I. А. Золотаревский

10548. О пластичности стабильных и метастабильных фаз полиморфных веществ (Давление истечения NH_4NO_3). Лескович И. А., Ж. физ. химии, 1957, 31, № 6, 1235—1241 (рез. англ.)

Экспериментальное исследование давления истечения NH_4NO_3. В-во в метастабильном состоянии обладает пластичностью, превышающей пластичность стабильной формы в несколько раз. О. Г.

10549. Влияние растягивающих усилий на аллотропическое превращение кобальта. Бибринг, Себийо (Influence des contraintes sur la transformation allotropique du cobalt. Bibring Hervé, Sebilleau François), C. r. Acad. sci., 1957, 244, № 11, 1496—1499 (франц.)

Образцы поликристаллич. Co (99,5%) подвергались растяжению от 100 *г* до 9 *кг/мм²*. Ход превращения куб. Co в гексагональный исследовался дилатометрич. методом. В опытах при нагревании образца с последующим охлаждением без нагрузки положительная аномалия увеличивается с ростом прилагаемого усилия. Превращение сопровождается гомог. деформацией, проявляющейся в появлении полосок на поверхности; эта деформация охватывает лишь незначительную область кристалла. В опытах при охлаждении с последующим нагреванием без нагрузки наблюдается отрицательная аномалия, которая компенсируется положительной для нагрузки 4,5 *кг/мм²*. В области примененных растяжений всегда наблюдается гистерезис т-ры превращения. Предложен двоякий механизм превращения: перемещения кристаллич. решетки образуют тонкие пластинки мартенситового типа; большая часть кристалла превращается без гомог. деформации. Б. Анваер

10550. Скорость испарения и конденсации твердого калия. Хок, Нейман (Die Verdampfungs- und Kondensationsgeschwindigkeit des festen Kaliums. Hock Friedemann, Neumann Kurt), Z. phys. Chem. (Frankfurt), 1954, **2**, № 5-6, 241—255 (нем.)

Измерены коэф. испарения и конденсации твердого К. Определена величина крит. пересыщения для роста кристаллов К из пара. Кроме нормальных форм роста, появляются промежуточные иглообразные кристаллы К, которые, вследствие легкости поверхностной диффузии, быстро растут в длину. Из их скорости оценена толщина адсорбционного слоя. Резюме авторов

10551. Линейная скорость кристаллизации ацетата натрия в пересыщенных растворах. Диц, Брукнер, Холлингсуэрт (Linear crystallization velocities of sodium acetate in supersaturated solutions. Dietz Paul L., Jr, Brukner John S., Hollingsworth C. A.), J. Phys. Chem., 1957, **61**, № 7, 944—948 (англ.)

Измерены линейные скорости кристаллизации тригидрата ацетата натрия из пересыщ. р-ров, а также из р-ров, содержащих избыток уксусной к-ты или едкого натра. Измерения производились в трубках диам. 1—2 *см* и длиной 10—60 *см* при различных конц-иях ацетата натрия (от 7,28 до 13,75 *молей* в *л*) и различных т-рах (от 0° до 55°). Дано теоретич. объяснение полученных результатов. В частности, отклонения опытных величин скорости кристаллизации от вычисленных по Тамману объясняются условиями отвода тепла кристаллизации. М. Баранаев

10552. О числе систем низшего порядка, входящих в многокомпонентные взаимные системы с четырьмя ионами одного знака. Перельман Ф. М., Ж. неорган. химии, 1957, **2**, № 7, 1538—1542

Рассматриваются структура и способ изображения многокомпонентных взаимных систем с четырьмя ионами одного знака (класса $K//4$ или $4//A$, где K — число катионов, A — число анионов $\geqslant 4$). Дан вывод числа низших составляющих систем для систем вида $4//4$; $5//4$ и $6//4$. На основе полученных результатов предложены общие ф-лы для расчета числа систем, входящих в состав любой системы класса $K//4$. Для их изображения предложены новые многомерные фигуры, которые представляют собой сочетание симплексов, расположенных в n-мерном пространстве в форме тетраэдра. См. также РЖХим, 1956, 28462; 1957, 43999. Ф. Перельман

10553. Расчет криоскопических данных. Сейлор (Calculation of cryoscopic data. Saylor Charles Proffer), Analyt. chim. acta, 1957, **17**, № 1, 36—42 (англ.; рез. нем., франц.)

Предложен метод точного определения точки замерзания идеально чистого в-ва и т-ры появления первых кристаллов в-ва, содержащего загрязняющие примеси, по кривым замерзания. Полагая $\Phi \equiv T_3 - T = a/t$, где T_3 — точка замерзания идеально чистого в-ва, T — т-ра образца, t — время, необходимое для полного замерзания образца, и a — постоянная, опытные кривые $T - t$ можно аппроксимировать гиперболой. Гипербола проектируется на опытную кривую с помощью фотоувеличителя, проекционного фонаря и т. п. так, чтобы кривые совместились. Горизонтальная асимптота гиперболы определяет T_3. Для расчета поправки на влияние переохлаждения предполагается, что $d\Theta/dt = -n(\Theta_0 - \Theta)^{3/2} \cdot \Theta^2$, где Θ — разность равновесной т-ры и т-ры переохлажденного образца, Θ_0 — эта же разность в момент начала кристаллизации, n — постоянная. На основной части кривой $\Theta - t$ можно считать $(\Theta_0 - \Theta^{3/2} \approx \mathrm{const}_1$, откуда $nt = 1/\Theta + \mathrm{const}_2$. Проектируя гиперболу на кривую $\Theta - t$, получают поправку на эффект переохлаждения. Запись кривых $T - t$ должна производиться автоматически и в крупном масштабе. Ю. Кесслер

10554. Изучение растворимости титана и фазового состава сплавов в пятерной системе никель — хром — вольфрам — алюминий — титан. Корнилов И. И., Снетков А. Я., Титов Ф. М., Ж. неорган. химии, 1957, **2**, № 1, 160—166

На основании термич. металлографич. и рентгенографич. исследований сплавов части пятерной системы Ni — Cr — W — Al — Ti показано, что растворимость Ti при постоянном содержании Cr, W и Al, соответственно равном 20; 6 и 5 вес. %, при 800—1000° не превышает 1%, при 1100° составляет 2% и при 1200° $\sim$5% Ti. Анализ микроструктур показал, что сплавы, содержащие $>$1% Ti, в результате 100 час. старения при 850—1000° переходят в гетерог. состояние. Рентгенографирование осадков, выделенных из сплавов, содержащих 3,25—8,2% Ti и подвергшихся старению при 1130°, показало, что они состоят из фазы γ' (твердый р-р на основе Ni_3Al) и фазы II, обладающей объемноцентр. решеткой и относящейся, вероятно, к твердому р-ру на основе W. При увеличении содержания Ti в гетерофазном сплаве период решетки γ- и γ'-фаз увеличивается, а период решетки фазы II уменьшается, что связано с перераспределением конц-ий элементов, входящих в состав этих фаз. В сплаве с 9,4% Ti после его старения при 1130° обнаружены фазы γ, γ' и соединение Ni_3Ti. И. Васильева

10555. К изучению систем UC — TiC, — ZrC, — VC, — NbC, — TaC, — Cr_3C_2, — Mo_2C и — WC. Новотный, Киффер, Бенесовский, Лаубе (Zur Kenntnis der Teilsysteme: UC — TiC, —ZrC, —VC, — NbC, — TaC, — Cr_3C_2, Mo_2C und — WC. Nowotny H., Kieffer R., Benesovsky F., Laube E.), Monatsh. Chem., 1957, **88**, № 3, 336—343 (нем.)

Исследованы рентгенографически двойные системы из UC и TiC, ZrC, VC, NbC, TaC, Cr_3C_2, Mo_2C и WC. Образцы изготовлялись спеканием в течение 4 час. при 2000° в атмосфере аргона. В системах UC—ZrC и UC — TaC обнаружено существование непрерывного ряда твердых р-ров. Это обстоятельство, вероятно, имеет место и в системе UC — NbC; отмечается, что NbC был сильно загрязнен азотом и кислородом. Остальные карбиды довольно хорошо растворяются в UC (особенно VC), растворимость же UC в этих карбидах весьма мала. Обнаружены тройные карбидные фазы состава $Mo_{0,4}U_{0,6}C_2$ и $W_{0,4-0,6}U_{0,6-0,4}C_2$. Близко к ним стоит соответствующая фаза в системе UC — Cr_3C_2. Постоянная решетки чистого ZrC равна 4,66₃ Å. Д. Белащенко

10556. Равновесие двух жидких фаз в простейших фтор-силикатных системах. Ольшанский Я. И., Докл. АН СССР, 1957, **114**, № 6, 1246—1249

Фтор-силикатные смеси плавились в закрытых молибденовых тиглях и резко охлаждались. Микроскопически определялись границы областей расслоения (ОР) и исследовались составы жидких фаз. ОР двойных систем из SiO_2 с MgF_2, CaF_2, SrF_2 и BaF_2 больше ОР систем кремнезем — окислы и увеличиваются с уменьшением отношения радиуса катиона к его заряду. Системы из SiO_2 с LiF, NaF и AlF_3 не расслаиваются. Стекла на основе SiO_2 содержат примесь SiF_4, сильно понижающую их коэф. преломления. В системе $CaF_2 - Al_2O_3 - SiO_2$ присутствие Al_2O_3 уменьшает ОР. В. Гейдерих

10557. Синтезы минералов в твердом состоянии. Ямагути (固體狀態からの鑛物の合成. 山口悟郎), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 11, 1239—1243 (японск.)

10558. **Исследование физико-химических свойств известково-аммиачной селитры.** Син Бен-Дон, Торочешников Н. С., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 4, 897—902

Термографически дилатометрич. и рентгенографически изучены физ.-хим. свойства известково-аммиачной селитры (I). Изменение т-ры переходов NH_4NO_3 (II) является результатом торможения превращения II, вызванного наличием в I либо $Ca(NO_3)_2$ (III), либо $CaCO_3$ (IV). Добавка III в I не влияет на изменение решетки II; IV образует с II двухфазную систему. По мнению авторов, слеживаемость I имеет место не вследствие изменения кристаллич. решетки, а в результате модификационных превращений, цементации крупных гранул и других процессов. При получении I взаимодействие II с IV происходит частично; I в основном является смесью II, IV и частично III, образующегося в небольшом кол-ве за счет обменной р-ции между II и IV. Ю. Третьяков

10559. **Растворимость свинца, сурьмы, цинка, кадмия и галлия в их расплавленных галогенидах.** Корбетт, Уинбеш, Алберс (The solubility of the post-transition metals in their molten halides. Corbert John D., Winbush Samuel Von, Albers Frank C.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 12, 3020—3024 (англ.)

Изучена растворимость Pb, Sb, Zn, Cd и Ga в их расплавленных галогенидах: PbJ_2, $SbCl_3$, SbJ_3, $ZnCl_2$, ZnJ_2, CdJ_2, $GaBr_2$. Растворимость объяснена образованием малоустойчивых субгалогенидов. Устойчивость низших галогенидов возрастает с увеличением атомного веса металла внутри группы и с увеличением атомного веса галогена с данным металлом (исключение представляет собой Cd). Обнаружено образование газообразных субгалогенидов Sb, Bi и Ga. Найдено прямое соответствие между системами, в которых образуются газообразные субгалогениды заметной устойчивости, и системами, в которых металлы растворяются в расплавленных солях до заметной степени. В системах Zn, Cd, Ga, Sb и Bi образуются диамагнитные р-ры. А. Грановская

10560. **Изучение системы Ge—GeO_2 на приборе для дифференциального термического анализа с индукционным нагревом.** Бруэр, Завитсанос (A study of the Ge — GeO_2 system by an inductively heated DTA apparatus. Brewer Leo, Zavitsanos Petros), Phys. and Chem. Solids, 1957, 2, № 4, 284—285 (англ.)

Описан прибор для дифференциального термич. анализа, который имеет индукционный нагрев и может применяться до 3000° и выше. Нагреватель представляет собой молибденовый блок с двумя отверстиями, в которые вставлялись кварцевые капсулы со смесью Ge — GeO_2 и с Al_2O_3 в качестве эталона. Блок помещался в цирконовый тигель и подвергался индукционному нагреву в атмосфере аргона или в вакууме. Т-ра измерялась двумя Pt—Pt/Rh-термопарами. Система Ge — GeO_2 изучена до 1350°; твердые фазы подвергались рентгеновскому анализу. Система образует простую эвтектику с наличием расслаивания в жидкой фазе. Т-ра образования эвтектики Ge — GeO_2 выше для тетрагон. окисной фазы, чем для гексагональной. Не обнаружено образования твердой GeO. А. Грановская

10561. **Дополнительные сведения о системе твердых растворов $PbTiO_3$ — $SrTiO_3$.** Богданов А. Г., Хомутецкая Р. А., Изв. АН СССР, сер. физ., 1957, 21, № 3, 433—438

Измерены электрич. характеристики системы твердых р-ров сегнетоэлектрика $PbTiO_3$ (I) — $SrTiO_3$ (II) при т-рах от —200 до +400°. Синтез образцов осуществлен в атмосфере паров окиси свинца, вследствие чего удалось получить образцы с миним. открытой пористостью; т-ра обжига не превышала 1300°. Очень высокими значениями диэлектрич. проницаемости (порядка $20 \cdot 10^3$) обладают образцы, содержащие 65—80% II. Образцы всех составов обладают положительной объемной спонтанной электрострикцией, возрастающей по мере увеличения содержания I. Величина коэф. линейного расширения твердых р-ров для тетрагон. области падает с увеличением содержания I с $9 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-6}$ и сохраняется постоянной для куб. области. Измерение полной поляризации (*P*) при различных т-рах показало, что сегнетожесткость увеличивается при увеличении конц-ии I. *P* имеет четкий максимум при 70% II. Величина пьезомодуля уменьшается по мере увеличения содержания I с $1 \cdot 10^{-6}$ до $0{,}5 \cdot 10^{-6}$ ед. CGSE. Рассматривается возможность осуществления емкостного сегнетоэлектрич. радиометра (для использования в качестве датчиков для следящих устройств в ИК-технике) на основе твердых р-ров составов 60—70% II и 40—30% I. А. Грановская

10562. **Криоскопическое исследование систем $ZrCl_4$ — $POCl_3$; $HfCl_4$ — $POCl_3$: $ZrCl_4$ — CH_3OH; $HfCl_4$ — CH_3OH в нитробензоле.** Шека И. А., Войтович Б. А., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 2, 426—433

Проведено криоскопич. исследование систем $ZrCl_4$ (I) — $POCl_3$ (II), $HfCl_4$ (III) — II, I — CH_3OH (IV), III—IV в нитробензоле (V) и определена уд. электропроводность р-ров I, III и их комплексных соединений с II и IV в V. I, III и их комплексные соединения I : IV = 1 : 2 и III : IV = 1 : 2 (существование последних установлено впервые) в V имеют нормальный мол. вес. В системах I и III с II в р-рах одновременно находятся соединения I с II (1 : 1 и 1 : 2) и III с II (1 : 1 и 1 : 2). Вычислены константы нестойкости соединений I : II = 1 : 2 ($6{,}2 \cdot 10^{-3}$) и III : II = 1 : 2 ($5{,}3 \cdot 10^{-3}$) при распаде на $MCl_4 \cdot POCl_3$ и II. Ю. Заверняев

10563. **Изучение диаграммы состояния системы $NdCl_3$ — $CaCl_2$ — NaCl.** Морозов И. С., Шевцова З. Н., Клюкина Л. В., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 7, 1639—1642

Методом термич. анализа изучено взаимодействие хлоридов Nd, Ca и Na при совместной кристаллизации их из расплавов. Построены диаграммы плавкости двойных систем $NdCl_3$ — NaCl и $NdCl_3$ — $CaCl_2$ с простыми эвтектиками при 430 и 585° соответственно при 41,2 и 43,0 мол.% $NdCl_3$. На поверхности ликвидуса системы $NdCl_3$ — $CaCl_2$ — NaCl очерчены три поля кристаллизации, отвечающие первичному выделению чистых компонентов; эвтектика найдена при 45 мол. % $NdCl_3$, 50 мол. % NaCl и 428°. Для сравнения приведена диаграмма состояния системы $LaCl_3$ — $CaCl_2$ — NaCl. Ю. Заверняев

10564. **О некоторых свойствах молибдата аммония в водных растворах.** Каров З. Г., Перельман Ф. М., Уч. зап. Кабардино-Балкарск. гос. пед. ин-т, 1957, вып. 13, 321—333

Изучена растворимость молибдата аммония в воде при 25° как в свежеприготовленных р-рах, так и в р-рах, подвергавшихся кипячению. Определен состав жидких и твердых фаз, а также ряд свойств полученных жидких фаз в состоянии равновесия: pH среды, плотность, вязкость, показатель преломления и поверхностное натяжение. В системе образуются нормальные молибдаты — $(NH_4)_2MoO_4 \cdot xH_2O$, бимолибдаты — $(NH_4)_2MoO_4 \cdot 4MoO_3 \cdot xH_2O$ и парамолибдаты $3(NH_4)_2MoO_4 \cdot 4MoO_3 \cdot 4H_2O$. Каждый вид молибдатов отличается особой кристаллич. структурой, а в точках перехода на кривых всех перечисленных свойств жидких фаз наблюдаются характерные изломы. Особенно резко различие вязкости и показателя преломления

насыщ. р-ров при превращении нормального молибдата в бимолибдат. Ф. Перельман

10565. Изучение взаимодействия между аммиаком и хлористым цинком в водной среде. Уразов Г. Г., Киракосян А. К., Мхитарян Р. С., Докл. АН СССР, 1957, **114**, № 3, 564—567

Взаимодействие $ZnCl_2$ (I) с NH_3 (II) в водн. среде изучено при 0° и 25° методом изотермич. растворимости. При малых содержаниях II в равновесной жидкой фазе кристаллизуются аммиаксодержащие основные соли (III), при высоких содержаниях — аммиакаты (IV). Кристаллизация III завершается при 9,04 вес. % II и 18,92% I в равновесной жидкой фазе. Твердые фазы области кристаллизации III имеют переменный состав $ZnCl_2 \cdot nZnO(OH)_2 \cdot sNH_3 \cdot xH_2O$. Кристаллизация IV начинается при 11,0 вес.% II и 28% I в равновесном р-ре. В области кристаллизации IV при 0° найдены соединения $ZnCl_2 \cdot 2NH_3 \cdot 0{,}5H_2O$ и $ZnCl_2 \cdot 5{,}75NH_3 \cdot 0{,}75H_2O$. При 25° кристаллизуются $ZnCl_2 \cdot 2{,}2NH_3 \cdot 0{,}5H_2O$ и $ZnCl_2 \cdot 5{,}33NH_3 \cdot 0{,}35H_2O$. А. Золотаревский

10566. Диаграмма состояния системы $PbO — Na_2O — H_2O$. Соколова Э. И., Чижиков Д. М., Ж. неорган. химии, 1957, **2**, № 7, 1662—1666

С целью уточнения опубликованных данных исследован водн. угол системы PbO (I) — Na_2O (II) — H_2O. Изотермы получены путем длительного контакта пересыщ. р-ров с твердой фазой в сосудах из циркониевого стекла при перемешивании. При 18° равновесие достигалось через 42 дня, при 60° через 21, при 95° через 8 дней. Состав донных фаз определялся по Шрейнемакерсу. Изотермы состоят из двух ветвей с пологими максимумами. Левые ветви соответствуют растворимости желтой и красной модификаций I в р-рах II. Граница перехода желтой I в красную сдвигается с повышением т-ры вправо и соответствует при 18° 12,8% II, при 60° 14,5% II, при 95° 19,1% II. Правые ветви изотермы дают растворимость гидроплюмбитов. В донных фазах для правых ветвей находятся гидроплюмбиты: $PbO \cdot 2Na_2O \cdot 17H_2O$ (18°), $PbO \cdot Na_2O \cdot 10H_2O$ (60°) и $2PbO \cdot Na_2O \cdot 7H_2O$ (95°). Растворимость I незначительно повышается с увеличением конц-ии II в р-ре и сильно возрастает с повышением т-ры. О. Альтшулер

10567. Успехи в области изучения системы $MgO — Al_2O_3 — SiO_2 — H_2O$. Сугиура (MgO-$Al_2O_3$-$SiO_2$-$H_2O$ 系研究の進展. 杉浦孝三), **窯業協會誌,** Ёгё кёкайси, J. Ceram. Assoc., Japan, 1956, **64**, № 732, C486—C494 (японск.)

10568. О политерме растворимости системы ($CaCO_3 + MgSO_4 \rightleftarrows CaSO_4 + MgCO_3$) — H_2O. Янатьева О. К., Докл. АН СССР, 1957, **112**, № 6, 1056—1058

Система изучалась методом изотермич. растворения солевых смесей. Описаны равновесия в системе при 0°—70° и парц. давлении $P_{CO_2} = 1 am$. При 25° дополнительно изучена изобара $P_{CO_2} = 0{,}0012 am$. Выяснены условия стабильного существования доломита (I), область кристаллизации которого сужается с повышением т-ры и понижением P_{CO_2}. Наиболее благоприятные для синтеза I т-ры лежат между 30° и 45°. Размеры поля кристаллизации гипса (II) сильно зависят от P_{CO_2}. При некоторых т-рах и давлениях имеют место парагенезы II с карбонатами. На основании хода политерм растворимости предсказана эволюция диаграммы равновесия с ростом т-ры: исчезновение парагенезов I с II и возникновение парагенезов кальцита с магнезитом. Результаты представляют интерес для геохимии осадочных сульфатно-карбонатных пород. Ю. Варшавский

10569. Изотерма при 25° четверной системы $MgO — P_2O_5 — H_2SiF_6 — H_2O$ (о выделении солей магния из экстракционной фосфорной кислоты). Шпунт С. Я., Мостович Ф. Е., Ж. прикл. химии, 1957, **30**, № 3, 386—393

Изучена система, из $MgSiF_6$ (I), $MgHPO_4$ (II), $Mg(H_2PO_4)_2$ (III), H_3PO_4 (IV) и H_2O. Определены области кристаллизации гексагидрата I (занимает почти всю поверхность диаграммы), II, дигидрата III и безводн. III и две точки совместной кристаллизации: 1) гексагидрат I + II + дигидрат III и 2) гексагидрат I + + дигидрат III + III. Влияние I на растворимость II и III в фосфорнокислых р-рах незначительно, тогда как II и III сильно высаливают I. В присутствии I фосфаты магния в р-рах IV кристаллизуются в виде III или II. При 70—80° I в р-рах IV разлагается с выделением MgF_2 и SiF_4. Возможен и гидролиз SiF_4 с образованием H_2SiF_6 и H_2SiO_3. Даны рекомендации по технологии переработки фосфоритов Кара-Тау. Ю. Варшавский

10570. Растворимость в системе $CaCO_3 — CaSO_4 — NaCl — CO_2 — H_2O$. Штернина Э. Б., Фролова Е. В., Ж. неорган. химии, 1957, **2**, № 7, 1649—1654

Растворимость в указанной системе определена при 0° и 25° для трех парц. давлений CO_2: ~1; 0,1 и 0,0012 *атм*. Результаты представлены в таблицах и изображены графически. Процессы растворения, протекающие в системе, истолковываются, исходя из р-ции $CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftarrows Ca(HCO_3)_2$ и термодинамич. поведения малорастворимых солей в водн. р-рах электролитов. Полученные в работе данные могут быть полезны при оценке агрессивного действия природных вод на кальцитовые и гипсовые породы. Ю. Заверняев

10571. Термический анализ нормальных алканов. Мазе (Thermal analysis of normal alkanes. Mazee W. M.), Analyt. chim. acta, 1957, **17**, № 1, 97—106 (англ.; рез. нем., франц.)

Рассмотрена задача определения степени чистоты в-ва методом термич. анализа. По кривым нагревания построены диаграммы плавкости систем $н$-$C_{21}H_{44}$ — $н$-$C_{31}H_{64}$, $н$-$C_{21}H_{44}$ — $н$-$C_{23}H_{48}$, $н$-$C_{35}H_{72}$ (I) — $н$-$C_{36}H_{74}$ (II), $н$-$C_{17}H_{36}$ (III) — $н$-$C_{18}H_{38}$ (IV), $н$-$C_{16}H_{34}$ (V) — $н$-$C_{18}H_{38}$ (IV) и $н$-$C_{19}H_{40}$ (VI) — $н$-$C_{20}H_{42}$ (VII). Погрешность в определении т-ры была <0,05°; чистота исходных в-в определялась масс-спектрометрически и была >99,9%. В некоторых случаях имеется практически полная идентичность кривых нагревания чистого в-ва и смеси как по форме кривых, так и по температурным эффектам (напр., для I и смеси I + II, содержащей 75 мол.% I). В системах III — IV, V — IV и VI — VII кривые нагревания смесей, богатых компонентом IV, V или VII, сложны и не позволяют произвести расчет кол-ва примеси. Сделан вывод, что в ряде случаев невозможно определить степень чистоты, не зная, какие примеси присутствуют и какова диаграмма состояния исследуемого в-ва с примесными. Ю. Кесслер

10572. Равновесие жидкость — твердое тело в растворах неэлектролитов. Растоги, Варма (Solid — liquid equilibria in solutions of non-electrolytes. Rastogi R. P., Varma K. T. Rama), J. Chem. Soc., 1956, July, 2097—2101 (англ.)

При помощи методики, исключающей возможность ошибок из-за переохлаждения жидкости, получены данные о твердо-жидкостном равновесии в 5 системах: антрацен (I) — аценафтен (II), нафталин (III) — фенантрен (IV), III — α-нафтиламин (V), III — α-нафтол (VI), III — II. Эксперим. кривые сопоставлены с кривыми для идеальных систем. Для систем III — IV и III — V имеется довольно близкое согласие. Для системы III — VI имеется значительное расхождение, связанное с ассоциацией α-нафтола (образование водородных связей). Неидеальность системы II — III объясняется различием в размерах и форме молекул обоих компонентов. Изучение зависимости коэф. актив-

ности от мол. доли компонента и т-ры показывает, что жидкие системы III — IV и особенно III — V близки к регулярным. В системе I — II образуются твердые р-ры; сравнение расчетных и эксперим. кривых ликвидуса показывает, что эта система приближенно идеальна. В. Урбах

10573. **Исследование взаимодействия фенил- и дифенилмочевины с органическими кислотами методами физико-химического анализа.** Руденко Н. З., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 8, 2030—2036

Методами плавкости, вязкости, электропроводности, плотности, а также по спектрам поглощения водн. р-ров в УФ-части спектра на спектрофотометре СФ-4 исследованы системы, образованные фенил-(I) и дифенилмочевиной (II) с уксусной, масляной (III), капроновой (IV), хлоруксусной, трихлоруксусной, бензойной и салициловой к-тами. Изучить методами физ.-хим. анализа системы, образованные II с к-тами, не удалось, так как при нагревании происходит сильное разложение смесей; для этих систем были получены только спектры поглощения. Показано наличие межмолекулярного взаимодействия во всех системах, кроме I — III, I — IV, II — III и II — IV. Л. Резницкий

10574. **Противоточное распределение жидкость — твердое тело в системах жирных кислот с мочевиной.** Самеруэлл (Liquid-solid countercurrent distribution of fatty acids with urea. Sumerwell W. N.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 13, 3411—3415 (англ.)

Противоточное распределение жидкость — твердое тело исследовано в системах жирных к-т (I) с мочевиной (II). Процесс, позволяющий производить разделение смеси I, основан на взаимодействии I с II с образованием аддуктов включения. Исследования проводились с р-рами II в метиловом спирте и этилацетате. Описана методика измерений. Коэф. распределения l между твердой и жидкой фазами были измерены для смеси стеариновой, пальмитиновой и олеиновой к-т, *цис*- и *транс*-изомеров олеиновой и элаидиновой к-т, гидрированных жирных к-т лососевого жира, содержащего к-ты от C_{20} до C_{24}, ненасыщ. жирных к-т с 2–6 двойными связями, содержащихся в «морском масле» (тяжелый керосин). Автор указывает, что эффект образования комплексов включения может быть успешно использован для разделения смесей нефтяных углеводородов с длинными цепями и других типов алифатич. соединений. С. Бык

10575. **Исследование системы сульфат никеля — салицилат натрия криоскопическим методом.** Мигаль П. К., Глебко Н. Г., Ушакова В. П., Уч. зап. Кишиневск. ун-т, 1957, 27, 127—133

Исследована система сульфат никеля (I) — салицилат натрия (II) в водн. р-рах. Данные использованы для построения кривых состав — свойство при суммарных конц-иях I и II 0,1—0,8 моля на 1 *кг* воды. В качестве свойства избрано отклонение (Δ) депрессии т-ры замерзания от аддитивных значений. Максим. величины Δ во всех р-рах отвечают 30—40 мол.% I. Ход кривых Δ — состав авторы объясняют протеканием в системе двух р-ций, из которых одна: $2C_6H_4(OH)COO^- + Ni^{2+} \rightleftarrows [C_6H_4(OH)COO]_2Ni$, приводит к уменьшению, а вторая: $[C_6H_4(OH)COO]_2Ni + Ni^{2+} \rightleftarrows 2C_6H_4OCOONi + 2H^+$ к увеличению общего числа частиц в р-ре. Ю. Варшавский

10576. **Четверная система бензол — четыреххлористый углерод — уксусная кислота — вода при 25°.** Принс, Хантер (The quaternary system: benzene-carbon tetrachloride—acetic acid water at 25° C. Prince R. G. H., Hunter T. G.), Chem. Engng Sci., 1957, 6, № 6, 245—261 (англ.; рез. франц.)

Приведены данные о составе фаз и уд. объемах в системе C_6H_6 (I) — CCl_4 (II) — CH_3COOH (III) — H_2O (IV) и в системах I — III — IV и II — III — IV. Описаны микробюретка и сосуд для непосредственного определения веса сосуществующих фаз. Пробы р-ров титровались водой до помутнения. Подробно рассмотрена методика титрования и определения конечной точки. Проанализированы возможные причины эксперим. ошибок и предложены меры предосторожности. III определялась титрованием 0,2 н. р-ром $Ba(OH)_2$ с бромтимоловым голубым. Положение нод устанавливалось по правилу рычага на основании известных масс и составов сосуществующих фаз и валового состава системы. Полученные результаты сопоставлены с данными о других четверных системах с одной или двумя пáрами несмешивающихся жидкостей. Высказано мнение, что равновесие в системах последнего типа в общем случае не может быть предсказано по данным для трехкомпонентных систем. Ю. Варшавский

10577 К. **Термодинамические свойства хлора.** Капур, Мартин (Thermodynamic properties of chlorine. Kapoor Rajendra M., Martin Joseph J. Ann. Arbor, Univ. Michigan Press, 1957, 39 pp., ill., 2.25 doll.) (англ.)

10578 К. **Термодинамические свойства элементов** (Thermodynamic properties of the elements. Washington, Amer. Chem. Soc., 1956, 239 pp. 5 doll.) (англ.)

См. также: Фазовые переходы 10373, 10377, 10384, 10388, 10399, 10400—10402, 10418, 10464, 10466, 10467, 10469, 10471, 10472, 10481, 10808. Термохимия 10287, 10288. Термодинамика: кристаллов 10283, 10422, 10423, 10450; жидкостей и р-ров 10490, 10492, 10673, 10684. Ур-ния состояния 10489, 10494. Равновесия 10678, 10685, 10744, 10814, 10833, 10834, 10836. Физ.-хим. анализ систем: металлич. 10447, 10449, 10803; неорганич. 10380, 10390, 10668, 10692, 10696, 10700, 10801, 10811, 10819, 10832, 10843; органич. 10413, 10487, 10667, 10671, 10822. Приборы и методы 11117, 11123—11127. Др. вопр. 10487, 10666, 10710, 13360, 13361, 13366

КИНЕТИКА.
ГОРЕНИЕ. ВЗРЫВЫ. ТОПОХИМИЯ. КАТАЛИЗ

Редакторы *Х. С. Багдасарьян, А. С. Соколик, А. Б. Шехтер*

10579. **Химические кинетические уравнения.** Чупр (Chemické kinetické rovnice. Čupr Václav), Spisy vyd. přírodověd. fak. Masarykovy univ., 1956, № 10, 487—508 (чешск.; рез. русск., нем.)

Рассмотрены кинетич. ур-ния для р-ций, брутто-кинетика которых подчиняется ур-нию $\alpha A + \beta B + \ldots \rightarrow \mu M + \gamma N + \ldots$ Приведены проинтегрированные формы кинетич. ур-ний и исследованы случаи для различных частных значений констант скоростей. Е. Никитин

10580. **О зависимости между константой скорости и физическими характеристиками растворителя.** Попович, Поп (Sur la dépendance entre la constante de vitesse et les caractéristiques physiques du solcant. Popovici Stefan, Pop Mariana), C. r. Acad. sci., 1957, 245, № 8, 846—848 (франц.)

Автор считает, что константы скоростей р-ций в р-рах зависят от микроскопич. строения молекул р-рителя, а не от его макроскопич. свойств. В противном случае должна была бы существовать универсальная связь между микроскопич. и макроскопич. свойствами в-в. Вследствие этого, установленная эмпирич. связь между энергией активации и диэлектрич. постоянной р-рителя носит весьма частный характер. Е. Никитин

10581. **К вопросу об индикации цепных реакций.** Воеводский В. В., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1956, № 4, 415—418

Конц-ия радикалов равновесна в случае мол. р-ции, выше равновесной — в цепной, ниже равновесной — в радикальной р-ции. Указанное различие может быть использовано как метод определения характера р-ции. Практич. применение метода к обратимым процессам сводится к сравнению конц-ий радикалов (напр., методом парамагнитного резонанса) в начале р-ции и в ее конце, т. е. когда конц-ия радикалов равновесна. Поскольку конц-ия радикалов определяет скорость р-ции, возможно также сравнение скоростей р-ции (напр., методом меченых атомов). Р. Васильев

10582. Кинетика гомогенной реакции между NO и H_2. **Грейвен** (Kinetics of the homogeneous reaction of NO and H_2. **Graven Wendell M.**), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 14, 3697—3700 (англ.)

Изучена кинетика р-ции $NO + H_2 = H_2O + {}^1/_2N_2$ в струе при 850—1060° и давл. 770—800 *мм* рт. ст. Конц-ия H_2O по ходу превращения измерялась гравиметрически путем поглощения $CaCl_2$. Скорость р-ции следует ур-нию: $d[H_2O]/dt = 2{,}2 \cdot 10^9 \exp[-41\,000/RT] \cdot [NO]^2[H_2]^{1/2} / 1 - 3{,}0[H_2]^{1/2}$. Показано, что цепной механизм (РЖХим, 1957, 37204) удовлетворительно согласуется с полученными эксперим. результатами лишь при достаточно высоких конц-иях H_2 в реакционной смеси. Г. Королев

10583. Пиролиз гексафторэтана. **Мерсер, Притчард** (The pyrolysis of hexafluoroethane. **Mercer P. D., Pritchard H. O.**), J. Chem. Soc., 1957, June, 2843—2844 (англ.)

Пиролиз C_2F_6 в струе толуола изучался при 846—1019°. Константа скорости р-ции, определенная по образованию CF_3H при $< 960°$, равна $10^8 \exp(-50\,000/RT)$ сек$^{-1}$. При $> 960°$ скорость перестает зависеть от т-ры. Возможно, что р-ция гетерогенна. А. Шилов

10584. Пиролиз *трет*-бутилформиата. **Гордон, Прайс, Тротман-Диккенсон** (The pyrolysis of tert.-butyl formate. **Gordon E., Price S. J. W., Trotman-Dickenson A. F.**), J. Chem. Soc., 1957, June, 2813—2815 (англ.)

Термический распад *трет*-бутилформиата при 230—300° с образованием *изо*-бутилена и HCOOH идет как гомог. р-ция 1-го порядка. Энергия активации 34,6 *ккал/моль*, предэкспонент $10^{11,1}$ сек$^{-1}$. Р-ция не имеет индукционного периода, циклогексен почти не влияет на ее скорость. Авторы полагают, что эти данные указывают на мол. механизм р-ции. А. Шилов

10585. Энергия активации элементарной реакции $RO_2 + RH$ при окислении *н*-декана. **Кнорре Д. Г., Майзус З. К., Эмануэль Н. М.**, Докл. АН СССР, 1957, 112, № 3, 457—460

Из температурной зависимости максим. скорости накопления перекисей при окислении *н*-декана W(макс.) определена энергия активации этого процесса $E = 31$ *ккал/моль*. Исходя из механизма окисления углеводородов, по которому продолжение цепи идет по р-ции $RO_2 + RH \rightarrow RO_2H + R$ (с константой скорости k_2), обрыв цепи — путем рекомбинации радикалов RO_2 (k_3), а вырожденные разветвления — по р-ции $ROOH \rightarrow RO + OH$ (k_5), авторы получили выражение $W(\text{макс.}) = k_2^2 k_5[RH]^2/4k_3k_4$, где k_4 — константа скорости распада гидроперекиси децила в *н*-декане. Отсюда $E = 2E_2 + E_5 - E_3 - E_4$. Принимая $E_3 = 0$, $E_3 = 31{,}7$ (РЖХим, 1957, 11229) и $E_4 = 24$, авторы получили $E_2 = 11{,}5$ *ккал/моль*, E_2, вычисленная по ф-ле Поляни, равна 14,5 *ккал/моль*. З. Майзус

10586. Изучение последовательности превращения главных промежуточных продуктов жидкофазного окисления циклогексана методом меченых атомов. **Березин И. В., Вартанян Л. С., Дзантиев Б. Г., Казанская Н. Ф., Эмануэль Н. М.** Ж. физ. химии, 1957, 31, № 2, 340—349 (рез. англ.)

При окислении циклогексана в стеклянной пробирке при 155° и давл. 9 *ат* образуются гидроперекись циклогексила, циклогексанол (I), циклогексанон (II), адипиновая к-та (III), небольшие кол-ва монокарбоновых к-т и CO_2, причем конц-ии I и II через некоторое время после начала р-ции достигают определенного предельного значения и далее остаются постоянными. Добавление к окисляющемуся циклогексану I и II, меченных C^{14}, приводит к появлению в продуктах р-ции меченых II (из I), меченой III (из II) и $C^{14}O_2$ (за счет декарбоксилирования III). Факт расходования I и II, добавляемых в конц-иях, близких к предельным, свидетельствует о кинетич. природе предельных выходов продуктов р-ции. З. Майзус

10587. О механизме и кинетике восстановления перманганата в MnO_2 посредством муравьиной кислоты. **Абель** (Über Mechanismus und Kinetik der Reduktion von Permanganat durch Ameisensäure zu MnO_2. **Abel E.**), Z. phys. Chem., 1956, 8, № 1-2, 127—135 (нем.)

10588. Кинетика разложения оксихлорида алюминия. **Шишниашвили М. Е., Бацанадзе А. Д.** (ალუმინის ოქსიქლორიდის დაშლის კინეტიკა. შიშნიაშვილი მ., ბაცანაძე ა.), ქიმიის ინ-ტის შრომები, საქ სსრ მეცნ. აკად., Тр. Ин-та химии. АН ГрузССР, 1957, 13, 61—66 (груз.; рез. русск.)

Изучена кинетика распада 0,01 и 0,02 н. р-ров оксихлорида Al при 25, 40 и 55° под действием соляной к-ты. Р-ция следует 1-му порядку, и скорость р-ции увеличивается в ~ 6 раз при возрастании т-ры на каждые 10°. Теплота активации распада оксихлорида Al составляет 30,0 *ккал/моль*, что указывает на его достаточно высокую устойчивость. Из резюме автора

10589. Дальнейшее изучение диссоциации и ассоциации фуранкарбоновой и тиофенкарбоновой кислот и скоростей омыления их этиловых эфиров. **Оу, Прайс** (A further study of the dissociation and association of furoic and thenoic acids and of the rates of saponification of their ethyl esters. **Oae Shigeru, Price Charles C.**), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 10, 2547—2549 (англ.)

При помощи методики, описанной ранее (РЖХим, 1955, 51505), измерены pK_a (при 25° в 78,1%-ном спирте) для следующих к-т: бензойная (I) (6,70), 2-тиофенкарбоновой (II) (5,95), 2-фуранкарбоновой (III) (5,43), 1-нафталиновой (IV) (6,25) и 2-нафталиновой (V) (6,30). Определены константы скоростей ($k \cdot 10^3$ *л/моль сек* при 25° — первая цифра в скобках) и энергии активации (E *ккал/моль* — вторая цифра) этиловых эфиров II (3,51; 14,69), III (15,9; 13,74) и 3-тиофенкарбоновой к-ты (VI) (3,33; 14, 42) в 70%-ном диоксане. Величины pK_a и k для этиловых эфиров I, V и VI согласуются с ур-нием Гамметта, а для II, III и IV — не согласуются. Методом ИК-спектров и криоскопически показано, что отклонение зависимости $k = f(pK_a)$ от гамметтовской нельзя отнести на счет различия в степенях ассоциации к-т. Сравнение величин предэкспонентов (pZ) при омылении этиловых эфиров IV ($\lg pZ = 6{,}9$), II (8,31) и III (8,29) показывает, что стерич. затруднения могут иметь место только в случае IV. Г. Королев

10590. Метод определения температурного поля пламени окиси углерода с воздухом. **Абруков С. А.**, Уч. зап. Казанск., гос. ун-та, 1955, 115, № 12, 3—23

10591. К теории взрывных процессов. **Акулов Н. С.**, Докл. АН СССР, 1955, 104, № 3, 376—379

10592. Обмен энергии в ударных волнах. **Хорниг** (Energy exchangs in shock waves. **Hornig Donald F.**), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 7, 856—860 (англ.)

Обзор. Библ. 31 назв. А. Соколов

10593. **Реакции в пламенах и детонации. Йост** (Flammenreaktionen und Detonationen. Jost W.), Z. Elektrochem., 1957, 61, № 5, 559—562 (нем.)

Вводный доклад к дискуссии Германского физ.-хим. о-ва в Тройсдорфе (18—20 октября 1956) по р-циям в пламенах и детонации, с изложением основных свойств зоны нагрева и р-ции в пламенах, ее отличий от детонации и принципа метода вычисления скорости горения как собственного значения в заданных граничных условиях.

А. Соколик

10594. **Теория распространения пламени. Франце, Вагнер** (Theorie der Flammenausbreitung. Franze C., Wagner H. Gg.), Z. Elektrochem., 1957, 61, № 5, 562—564. Diskuss., 564 (нем.)

Рассматриваются в общей форме принципы определения брутто-кинетики в пламенах. Дискуссия по физ. трактовке величин, получаемых в результате отборочного анализа (локальные конц-ии или доля общего потока), и по методам однозначной оценки скорости горения.

А. Соколик

10595. **Исследования механизма распространения пламени в заранее перемешанных газах. Бергойн Вейнберг** (Studies of the mechanism of flame propagation in premixed gases. Burgoyne J. H., Weinberg F. J.), Z. Elektrochem., 1957, 61, № 5, 565—569 (англ.)

Обзор эксперим. методов определения профиля т-р и конц-ий в пламенах. Излагаются опыты авторов по определению профиля скорости тепловыделения по локальной плотности, измеряемой по отклонению светового пучка (РЖХим, 1955, 34087), а также другие применения этого метода для определения т-ры пламен на пределе воспламенения (РЖХим, 1957, 31166).

А. Соколик

10596. **Скорости распространения пламени. Химическая природа соприкасающейся поверхности. Лапидус, Розен, Уилхелм** (Flame propagation rates. Chemical nature of attachment surface. Lapidus Leon, Rosen J. B., Wilhelm R. H.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 7, 1181—1186 (англ.)

Исследовалось влияние рекомбинации радикалов, образующихся в пламени на соприкасающейся с пламенем поверхности на скорость распространения пламени (СРП) в метано-воздушных смесях вдоль щели плоской горелки в направлении, перпендикулярном потоку, движущемуся снизу вверх. В соприкасающейся с пламенем части горелки устанавливались поверхности из латуни, платинированные с покрытием MgO, H_2O и высушенные. Для влажной поверхности наблюдалось отсутствие влияния покрытий на СРП при высушенной поверхности: СРП понижается в соответствии с возрастанием эффективности рекомбинации радикалов на поверхности в ряду MgO, латунь, платина.

А. Соколик

10597. **Основные принципы воспламеняемости и зажигания. Льюис, Эльбе** (Fundamental principles of flammability and ignition. Lewis Bernard, Elbe Guenther von), Z. Elektrochem., 1957, 61, № 5, 574—578 (англ.)

Явления пределов воспламенения и зажигания рассматриваются на основе развиваемой авторами идеи о необходимости избытка энтальпии, доставляемой инициирующим источником тепла, как условия, обеспечивающего спонтанное развитие начального очага пламени

А. Соколик

10598. **Соотношение для скоростей пламен различных горючих смесей. Тиггелен, Понселе, Слутмекерс** (Eine Beziehung für die Flammengeschwindigkeiten verschiedener Brennstoffgemische. Tiggelen A. van, Poncelet J., Slootmaekers P. J.), Z. Elektrochem., 1957, 61, № 5, 579—583. Diskuss., 583 (нем.)

Излагается описанный ранее (Tiggelen A. van, Bull. Soc. chim. Belgique, 1946, 55, 202; 1949, 58, 259; Mém. Acad. Roy. Belgique, 1952, 27, 1) вывод общего ур-ния для скорости пламени *v*. С помощью полученной экспоненциальной зависимости *v* от средней т-ры в пламени и известного из опыта изменения *v* с составом смеси вычислены кажущиеся значения энергии активации в *ккал/моль* (соответствующие р-ции разветвления) для пламен: H_2 18, углеводородов 31—40 и NH_3 59.

А. Соколик

10599. **Система озон — кислород и ее поведение при различных давлениях и температурах. V. Определение пределов взрыва газовых смесей озона и кислорода. VI. Взрывное разложение газовых смесей озона и кислорода при внешних воздействиях и при давлениях до 150 *атм.* VII. Условия распространения взрывов в газовой и жидкой фазах. Шумахер** (El sistema ozono-oxigeno y su comportamiento a distintas presiones y temperaturas. V. La determinacion de los limites de explosion para las mezclas gaseosas de ozono y oxigeno. VI. La descomposicion explosiva de la mezcla gaseosa de ozono y oxigeno, sin estimulo externo y a presiones de hasta 150 atmosferas. VII. Las condiciones para la propagacion de explosiones de la fase gaseosa a la liquida. Schumacher Hans J.), An. Asoc. quím. argentina, 1953, 41, № 4, 230—248, 249—258, 259—264 (исп.; рез. нем.)

V. Определены пределы взрыва газовых смесей $O_2 — O_3$ в зависимости от размеров сосудов, т-ры и давления.

VI. Смесь O_2 с 15% O_3 при давл. 150 *ат* и т-рах от 20 до — 30° взрывается при сильных местных перегревах и при очень быстром испарении жидкости (без поджигания извне).

VII. Обогащенная озоном жидкая смесь взрывается сразу же после взрыва газовой фазы, содержащей $\sim 40\%$ O_3. Взрыв газовой фазы не передается в жидкую фазу, содержащую $<25\%$ O_3. Часть IV см. РЖХим, 1957, 56989

Из резюме автора

10600. **Пламена в заранее перемешанных смесях озона с водородом. Стренг, Гросс** (The premixed ozone-hydrogen flame. Streng A. G., Grosse A. V.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 12, 3296—3297 (англ.)

Используя технику, описанную ранее (РЖХим, 1957, 57089), авторы измеряли скорости горения (СГ) приготовленных при —78° смесей $H_2 — O_3$. Для конц-ий O_3 (мол.%) 6,0; 12,0; 18,2; 18,5; 25,0 и 100 СГ равны соответственно 207, 664, 1290, 1330, 1680 и 270 *см/сек*. Максим. СГ для смесей $H_2 — O_2$ равна 610 *см/сек*. В смесях, содержащих $> 25\%$ O_3, горение переходит в детонацию.

А. Соколик

10601. **Пламя цианистого водорода с фтором и кислородом. Стокс, Гросс** (Hydrogen cyanide — fluorine — oxygen flame. Stokes Charles S., Grosse A. V., Jr), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 8, 1311—1314 (англ.)

С целью замены в высокотемпературных пламенах C_2N_2 и F_2 более дешевыми и доступными продуктами исследовались пламена $HCN—F_2—O_2$. Анализ состава продуктов сгорания в диффузионных пламенах, образованных смешением концентрич. потоков HCN, и смеси F_2-O_2, при различных соотношениях F_2/O_2, дал неизменное отношение HF/CO в соответствии с ур-нием сгорания: $2HCN + O_2 + F_2 \rightarrow 2HF + 2CO + N_2$. Учитывая теплоты сгорания $\Delta H_{298}{}^0 = 243{,}63$ *ккал/моль* и диссоциации HF и H_2 и пренебрегая диссоциацией CO и N_2 и рекомбинацией $2F \rightarrow F_2$, для смеси указанного состава вычислены т-ры пламен (K°): при 1 *ат* 3950, при 10 *ат* 4400, при 100 *ат* 4890. Скорости горения заранее перемешанных смесей в ~ 3 раза превышают скорость горения смесей HCN-O_2.

А. Соколик

10602. Окисление бедных метановых смесей при высоких температурах. Эджертон, Рой (The oxidation of weak methane mixtures at high temperature. Egerton A. C., Roy K. K.), Z. Elektrochem., 1957, 61, № 5, 584—585 (англ.)

Окисление CH_4 в бедных смесях с воздухом исследовалось в условиях смешения предварительно нагретых до заданной т-ры концентрич. струй CH_4 и воздуха. Зависимость процента превращения CH_4 от времени пребывания смеси в трубе описывается S-образными кривыми, резко переходящими при более высоких т-рах (напр., для смеси с 1,17% $CH_4 > 910°$) в самоускоряющуюся р-цию и взрыв. Добавление 0,004% CH_2O заметно снижает т-ру начала р-ций. Окисление CO как образующегося в процессе р-ции, так и заранее добавленного, не идет до израсходования всего CH_4.
А. Соколик

10603. Дефлаграционные и детонационные явления при распаде метилнитрита. Зелле (Deflagrations- und Detonationserscheinungen beim Zerfall von Methylnitrit. Selle Hermann), Z. Elektrochem., 1957, 61, № 5, 672—678. Diskuss., 678 (нем.)

Дефлаграционное и детонационное горение в парах CH_3ONO исследовалось методом непрерывной фоторазвертки в стеклянных трубах диам. >30 *мм* и длиной >1 *м*. Только при давлениях >1 *атм* удается получить дефлаграционное распространение пламени со скоростью 4,1 *м/сек* при 1,1 *атм* и 7,5 *м/сек* при 3 *атм*, что на 2 порядка превышает скорости горения CH_3ONO в стационарных пламенах (РЖХим, 1956, 50248). При давл. >2 *атм* после достижения фронтом пламени конца трубы в продуктах горения возникает детонационная волна, распространяющаяся обычно к двум концам трубы; при 4,5 *атм* дефлаграционное пламя переходит в детонационное в конце трубы. В стеклянной трубе, заключенной в водяную оболочку в стальной трубе, наблюдаются 2 последовательных детонационных следа со скоростями 1760 и 2370 *м/сек*; последний близок к расчетной скорости детонационного распада паров CH_3ONO.
А. Соколик

10604. Гидродинамическая теория и предельный диаметр для распространения взрывных волн. Мансон (La théorie hydrodynamique et le diamètre limité de propagation des ondes explosives. Manson N.), Z. Elektrochem., 1957, 61, № 5, 586—592 (франц.)

Зависимость скорости распространения взрывной волны D от диаметра трубы или заряда конденсированного взрывчатого в-ва (ВВ), а также существование предельного диаметра, при котором возможно распространение взрывной волны, описывается на основе гидродинамич. теории детонации в предположении, что наличие стенок тормозит р-цию в волне. Для газовой детонации доля радиуса заряда R, не охваченного р-цией, близка к величине предельного радиуса R_L, а $D \approx D$(теор.) $(1 - R_L/R)$. Для конденсированных ВВ соотношение между D и D(теор.) включает, кроме R_L, плотность, коволюм и параметры, характеризующие расширение зоны р-ции. Выводы теории сопоставляются с известными опытными данными.
А. Соколик

10605. Излучение галоидных пламен. Симмонс, Вулфхард (The light emission of halogen flames. Simmons Robert F., Wolfhard Hans G.), Z. Elektrochem., 1957, 61, № 5, 601—609. Diskuss., 609 (англ.)

Результаты спектроскопич. исследования плоских диффузионных пламен и пламен заранее перемешанных смесей H_2 и углеводородов с Cl_2, Br_2, F_2, ClF_3 и CH_3Br в качестве окислителя приведены в виде фотографий спектров и подробных таблиц с перечислением различных свойств пламен: структуры, выделения C, характера излучения, скорости горения. Более интенсивное выделение C в галоидных пламенах, по сравнению с кислородными пламенами, объясняется различной прочностью связей: связь C—Cl слабее связи H—Cl, тогда как связь C—O сильнее связи H—O. Добавка Br_2 к углеводородо-воздушным пламенам или замена воздуха на Cl_2 в этано-воздушном пламени вызывает резкое усиление сажеобразования, что связано с отщеплением H от молекулы углеводорода при низких т-рах и инициированием процесса полимеризации. В галоидных пламенах отсутствуют полосы CH, а полосы C_2 наблюдаются только в пламенах с F_2 и ClF, при добавке H_2 к углеводородам. Эти пламена имеют 2 реакционные зоны с т-рой, на 1000—2000° превышающей т-ру пламен с Cl_2.
А. Соколик

10606. Исследование развития пламени при детонации взрывчатых веществ и вызванного им воспламенения метано-воздушных смесей в различных условиях отстрела методом вращающейся пленки. Кёфер (Untersuchung der Flammenentwicklung bei Sprengstoffdetonationen und der dadurch hervorgerufenen Zündungen eines Methan-Luft-Gemisches bei verschiedenen Schußanordnungen mittels Aufnahmen auf rotierendem Film. Käufer H.), Z. Elektrochem., 1957, 61, № 5, 651—661. Diskuss., 662 (нем.)

С помощью фоторегистраций на вращающейся пленке исследовалось развитие пламени во времени при детонации промышленных ВВ на базе тринитротолуола с аммонийной селитрой (аммонит) и нитроглицерина с нитрогликолем и аммонийной селитрой при подрыве в мортирах и подрыве свободно подвешенных зарядов. Наблюдаемая скорость распространения пламени зависит от энергосодержания ВВ, от веса заряда и условий подрыва, определяющих расширение пламенных газов. При воспламенении 9,5%-ной метано-воздушной смеси от детонационного пламени во взрывной камере объемом 12 $м^3$ наблюдается задержка от 5 до 14 мсек, при воспламенении от алюминиевого подрывного патрона с электрич. зажиганием 4,5 мсек.
А. Соколик

10607. Установление равновесия в газовой детонации. Юст, Вагнер (Gleichgewichtseinstellung in Gasdetonationen. Just Th., Wagner H. Gg.), Z. Elektrochem., 1957, 61, № 5, 678—684. Diskuss., 684—685 (нем.)

Кроме описанных ранее опытов по фотографич. регистрации свечения в спиновой детонационной волне (РЖХим, 1956, 53960), приводятся результаты изучения спектров детонации в смесях H_2-O_2. Интенсивность излучения в континууме, наложенном на полосы OH и O_2, резко возрастает при переходе от нормальных пламен к детонации, а также при увеличении конц-ии O_2. Ротационная и колебательная т-ры для OH в стехиометрич. смеси с учетом самопоглощения оказались практически совпадающими с т-рами, вычисленными для плоскости Чемпен — Жуге. По оценке авторов, равновесие в детонационной волне устанавливается в этом случае на расстоянии нескольких миллиметров за фронтом ударной волны.
А. Соколик

10608. Исследование предпламенных реакций *н*-бутана с помощью инфракрасной спектроскопии. Нью (Infrared spectrographic studies of preflame reactions of *n*-butane. Neu John T.), J. Phys. Chem., 1956, 60, № 3, 320—324 (англ.)

Эквимолекулярная смесь *н*-бутана с O_2 при общем давлении 500 *мм* рт. ст. помещалась в термостатированную кювету двухлучевого ИК-спектрометра Перкин — Эльмер 21 и записывались спектры как в ходе медленного окисления (270°), так и в условиях холодного пламени (280°). В обоих случаях в первые минуты не наблюдается никаких изменений ИК-спектра. Затем появляются HCOOH (1100, 1780 $см^{-1}$), CH_3COOH (1186, 1780 $см^{-1}$), CO_2 (2300 $см^{-1}$), CH_2O, CH_3CHO и через 10—15 мин. CH_3OH (1034 *см*) и CO

(2123 *см*$^{-1}$). Кол-во продуктов в дальнейшем резко увеличивается, за исключением HCOOH, конц-ия которой не меняется. Далее появляются полосы CH_4 (1306 *см*$^{-1}$), водяных паров, ацетона (1260 *см*$^{-1}$) и полоса 850 *см*$^{-1}$, которая затем исчезает; по-видимому эта полоса принадлежит промежуточной алкилгидроперекиси или перкислоте. Холодное пламя приводит к резкому уменьшению конц-ии C_4H_{10}, HCOOH и CH_3COOH, к увеличению кол-ва CH_4, CO и CO_2 и к появлению C_2H_4, C_3H_6, C_4H_8 и C_2H_2. Авторы предполагают, что все продукты образуются преимущественно в р-циях радикала $CH_3CHOC_2H_5$, получающегося при распаде соответствующей гидроперекиси.

Р. Васильев

10609. **Спектры в ударных волнах, пламенах и детонации. Фэрбэрн, Гейдон** (Spectra produced by shock waves flames and detonations. Fairbairn A. R., Gaydon A. G.), Proc. Roy. Soc., 1957, A239, № 1219, 464—475 (англ.)

Спектры испускания паров топлив, разбавленных Ar в отсутствие O_2, при сжатии в ударной трубе регистрировавшиеся с торца секции низкого давления через кварцевое окно, состоят: для C_2H_2, CH_4, C_6H_6 и диэтилового эфира из полос C_2; для CO — из интенсивных полос свановского спектра, полос Милликена C_2 при 2313 A и линий C при 2478 A; для CH_2O — полос C_2, CN и слабых полос OH; для CH_3OH — полос OH, при отсутствии во всех спектрах чистых топлив полос CH. Спектры детонационных взрывов изучались в той же трубе при образовании детонационной волны после искрового зажигания или при воспламенении ударной волной. Они содержат для кислородных смесей H_2, CH_3OH и C_2H_5OH полосы OH; ацетилена — CH, C_2 и OH (при значительно большей интенсивности полос OH и меньшей интенсивности C_2 и CH, по сравнению с пламенем горелки); CO полосы нормального пламени. Из осциллографич. регистраций изменения интенсивности излучения во времени следует, что при сжатии в ударной волне паров топлив с Ar свечение возникает только после сжатия в отраженной ударной волне и что при ударном воспламенении смесей C_2H_2-O_2 наблюдается непрерывное повышение интенсивности излучения непосредственно после сжатия в прямой ударной волне.

А. Соколик

10610. **Ультрафиолетовая спектрофотометрия взрывов при низком давлении. Минков, Эверетт, Бройда** (Ultraviolet spectrophotometry of low pressure explosions. Minkoff G. J., Everett A. J., Broida H. P.), 5th Sympos. (Internat.) Combust. 1954. New York, Reinhold Publ. Corp., 1955, 779—785 (англ.)

Исследовались УФ-спектры поглощения и испускания взрывов при поджигании искрой смесей $2CO+O_2$, $1,6H_2+O_2$ и CH_4+2O_2. Поглощение во всех смесях начинается при 3000 A и быстро растет с уменьшением длины волны до 2100 A. При охлаждении продуктов взрыва образуется O_3. Обнаружены полосы OH во всех пламенах, полосы CH и C_2 в пламенах CO и CH_4. Рассмотрена зависимость спектральных интенсивностей излучения от времени. Показано, что основная часть излучения OH имеет термич. природу и что термодинамич. равновесие имеет место в послепламенных газах. Неравновесная конц-ия свободных атомов и радикалов в течение нескольких мсек. объясняется неэффективностью рекомбинации путем тройных столкновений.

А. Борисов

10611. **Исследования испускания и поглощения света в пламенах. Дике, Кроссуайт** (Studies of emission and absorption in flames. Dieke G. H., Crosswhite H. M.), Nat. Bur. Standards Circ., 1954, № 523, 39—49 (англ.)

10612. **Спектрофотометрические промеры фронта пламени. Воль, Уэлти** (Spectrophotometric traverses through flame fronts. Wohl K., Welty F.), 5th Sympos. (Internat) Combust. 1954, New York, Reinhold Publ. Corp., 1955, 746—753 (англ.)

В плоских пламенах бутано-воздушных смесей измерены т-ра и интенсивности свечения вдоль линий тока, сняты спектры самого пламени и послепламенных газов. Расстояние от фронта пламени до места с максим. т-рой уменьшается при переходе от бедных смесей к богатым, что авторы объясняют изменением скорости р-ции. Во фронте пламени обнаружены линии OH, CH, C_2, CO_2 и слабые линии CHO, причем максим. интенсивности этих линий (кроме CHO) сдвинуты в область богатых смесей. Интенсивности линий всех радикалов обнаруживают резкий максимум почти в самом фронте пламени; затем вдоль линий тока следует быстрый спад, переходящий в плавный. Авторы считают, что в области плавного спада р-ции радикалов с молекулами преобладают над исчезновением радикалов в р-циях друг с другом. Исчезновение радикалов C_2 и CH в области быстрого спада интенсивности свечения следует 1-му порядку по соответствующему радикалу, р-ция исчезновения OH и CO_2 имеет область, где она идет по 2-му порядку.

А. Борисов

10613. **Измерение температуры по излучению сажи в пламенах. Беренс, Рёслер** (Temperaturmessungen an Rußstrahlen in Flammen. Behrens H., Rössler F.), Z. Elektrochem., 1957, 61, № 5, 610—613 (нем.)

Т-ры раскаленных частиц сажи и пламенных газов измерялись в расщепленных пламенах C_6H_6 и C_2H_2 в воздухе — первые по черному и цветному излучению, вторые по обращению линии Na. Учитывая, что т-ра шлейфа сажи измеряется непосредственно при его образовании, а измерение т-ры пламенных газов охватывает более холодные зоны пламени, делается вывод, что наблюдаемая разность т-р сажи и газа (250°) не отражает действительного их различия. На основании этого авторы делают вывод о возможности оценки истинной т-ры пламени по т-ре свечения раскаленных частиц сажи.

А. Соколик

10614. **Изучение быстрых реакций в системах горючее — окислитель. Килпатрик, Бейкер** (A study of fast reactions in fuel — oxidant systems. Kilpatrick Martin, Baker Louis L., Jr), 5th Sympos. (Internat.) Combust. 1954. New York, Reinhold Publ. Corp., 1955, 196—205 (англ.)

Описана конструкция реактора с очень быстрым впрыском и смешением. Измерение задержек воспламенения (ЗВ) в реакторе производилось по изменению давления и излучения света. Очень малые ЗВ (>3 мсек.) для систем гидразин — HNO_3, анилин — HNO_3, гидразин — жидкий NH_3—HNO_3 объясняются большой скоростью смешения. Изменение начальной т-ры смеси гидразина с жидким NH_3 почти не влияет на ЗВ, из чего автор заключает, что ЗВ определяются не хим. р-цией, а поджиганием в волнах сжатия.

А. Борисов

10615. **Изучение скорости сгорания самовоспламеняющихся жидкостей. Мак-Каллох, Дженкинс** (Studies of the rates of combustion of hypergolic fluids. McCullough Foy, Jr, Jenkins H. P., Jr), 5th Sympos. (Internat.) Combust. 1954. New York, Reinhold Publ. Corp., 1955, 181—190 (англ.)

Измерялась скорость турбулентного сгорания смесей HNO_3-бимеркаптан в горелке без предварительного смешения при различных давлениях окружающей среды. При давл. 3,5—9,8 *ата* наблюдается экспоненциальная зависимость скорости сгорания от давления. Для горения в свободной струе с предварительным

смешением получены эмпирич. ур-ния, связывающие давление с уд. скоростью горения. А. Борисов

10616. Изучение задержек зажигания жидких реактивных топлив. Баррер, Муте (Study of the ignition lag of liquid propellants. Barrére M., Moutet A.), 5th Sympos. (Internat.) Combust. 1954. New York, Reinhold Publ. Corp., 1955, 170—181 (англ.)

Скоростной фотосъемкой и измерением т-ры определялись времена от момента начала контакта топлива и окислителя до вспышки и время от начала р-ции до появления пламени (t) в ракетном двигателе на смесях фурфурилового спирта и ароматич. и алифатич. аминов с HNO_3. Уменьшение t увеличивает частоту и уменьшает амплитуду колебаний давления в камере при неустойчивом горении. Частота колебаний растет с увеличением давления в камере и характеристич. длины камеры. Вычислен показатель степени при давлении в выражении, связывающем задержку и давление в камере (Crocco L., J. Chem. Rocket Soc., 1951, 163—178; 1952, 1—16). Последний меняется от 0,72 до 1,9 для смеси фурфуриловый спирт-HNO_3 и от 0,47 до 0,69 для смеси октан-HNO_3. А. Борисов

10617. Поверхностные свойства жидких двухкомпонентных реактивных топлив и их влияние на кинетику воспламенения. Бернар (Surface properties of liquid bipropellants and their effects on the kinetics of ignition. Bernard Michel L. J.), 5th Sympos. (Internat.) Combust. 1954, New York, Reinho'd Publ. Corp., 1955, 217—223 (англ.)

Для самовоспламеняющихся топлив фурфуриловый спирт-HNO_3 и дициклопентадиен-HNO_3 измерялись задержки воспламенения (ЗВ) в открытой чашке и в пересекающихся струях топлива и окислителя. Добавки смачивающих в-в (моноэтаноламина, сульфорицината Na, цетилпиридинамида и др.) к любому из компонент топлива уменьшают ЗВ. Автор считает, что кинетика горения распыленных топлив зависит от суммарной поверхности соприкосновения топлива и окислителя и от сил, действующих на этой поверхности. А. Борисов

10618. Химические аспекты самовоспламенения топлив для жидкостных ракетных двигателей. Рапп, Стрир (Chemical aspects of hypergolic ignition for liquid propellant rocket engines. Rapp Louis R., Strier Murray P., Amer. Rocket Soc. (Preprints), 1956, № 331, 12 pp., ill.) (англ.)

Для выявления влияния хим. структуры топлив на их склонность к воспламенению (СВ) при контакте с белой дымящей азотной к-той (98,3—98,6% HNO_3, 0,4—0,2% NO_2, 1,3—1,1% H_2O) капельным методом исследованы задержки 65 алифатич. аминов (А). Задержки измерялись от момента контакта, определяемого оптич. устройством, до момента самовоспламенения, определяемого по ионизационному току, и составили при наличии воспламенения 2,03—0,02 сек. При одном и том же числе углеродных атомов СВ возрастает от первичных А к третичным. СВ у нормальных А меньше, чем у разветвленных в α-положении, но больше, чем у разветвленных в β-положении, хотя замещение β-водородов группами OH, C_6H_5 и NH_2 повышает СВ. С увеличением числа углеродных атомов до 5—6 СВ возрастает, но далее исчезает. Слишком большая вязкость препятствует воспламенению. В. Б.

10619. О кинетике термического разложения аммиачной селитры. Кердиваренко М. А., Давидович Р. Л., Уч. зап. Кишиневск. ун-т, 1957, **27**, 169—178

Скорость р-ции термич. разложения нескольких образцов аммиачной селитры изучалась по выделению N_2O при 169—230°. Энергия активации для селитр ЧДА и технической равна 39 *ккал/моль*. Добавки NH_4Cl (0,03; 0,06 и 1%) к чистой селитре приводят к снижению т-ры разложения до т-ры плавления (169°), т. е. значительно уменьшают термич. стойкость селитры. Л. Обухова

10620. Применение кинетики к изучению взрывоопасного поведения нитрата аммония. Хейнер (The application of kinetics to the hazardous behavior of ammonium nitrate. Hainer R. M.), 5th Sympos. (Internat.) Combust. 1954. New York, Reinhold Publ. Corp., 1955, 224—230 (англ.)

По изменению веса образца и по кол-ву выделяющихся газовых продуктов измерялась скорость разложения чистого NH_4NO_3 и гранулированных удобрений, содержащих NH_4NO_3, при < 300° в присутствии катализирующих добавок (NaCl, HNO_3, $K_2Cr_2O_7$, бумага). Экстраполяция полученных данных показала, что при высоких т-рах скорости катализированного разложения и разложения чистых в-в одинаковы. А. Борисов

10621. Молекулярный механизм абсолютных скоростей реакций в твердых телах. Томпкинс (Molecular mechanism of rate processes in solids. Tompkins F. C.), Nature, 1957, **179**, № 4572, 1228—1229 (англ.)

Сообщение о заседаниях Фарадеевского общества 15—18 апреля 1957 г. в Амстердаме. Обсуждались релаксационные процессы и стационарные процессы, протекающие как с перестройкой кристаллич. решетки, так и без такой перестройки. А. Ш.

10622. Кинетика окисления графита. Блайхолдер, Эйринг (Kinetics of graphite oxidation. Blyholder George, Eyring Henry), J. Phys. Chem., 1957, **61**, № 5, 682—688 (англ.)

Описана установка для исследования гетерог. р-ций газ — твердое тело в струе при давл. 10^{-3}—10^{-1} *мм* рт. ст. и т-рах 600—1300°. Методика предусматривает быстрый вывод газообразных продуктов р-ции из зоны нагрева. Изучено окисление графита при 600—800°. В опытах при низких т-рах и с тонкими слоями графита определен нулевой порядок поверхностной р-ции и найдена энергия активации (E) 80 *ккал/моль*. При повышении т-ры и толщине образцов графита > 0,1 *мм*, когда скорость р-ции определяется диффузией O_2 через поры, порядок р-ции равен $^1/_2$ и E равна 42 *ккал/моль*. Рассматривается механизм окисления графита. Эксперим. исследование продуктов р-ции и теоретич. расчет скорости десорбции CO с поверхности показывают, что CO является первичным продуктом при окислении графита. Л. Березкина

10623. Влияние точки Кюри на окисление магнетита Fe_3O_4, железа, никеля и некоторых железных сплавов. Сеньёрен, Форестье (Influence du point de Curie sur l'oxydation de la magnétite Fe_3O_4, du fer, du nickel et de certains alliages de fer. Seigneurin Laurent, Forestier Hubert), C. r. Acad. sci., 1956, **243**, № 25, 2052—2054 (франц.)

Термогравиметрическим путем исследована скорость окисления в сухом воздухе следующих в-в: очищ. Fe_3O_4 (**I**), железа Армко (**II**), Ni, восстановленного при 300° (**III**), сплавов Fe + 10% Al (**IV**) с точкой Кюри 600°, а также Fe + 12% Mn (**V**) и Fe + 14% Mn (**VI**), не обладающих ферромагнитными свойствами. При окислении **I**, **II**, **III** обнаружено увеличение скорости вблизи точки Кюри. На временной кривой окисления **IV** имеются два максимума, соответствующие точке Кюри сплава и точке Кюри чистого Fe. На кривых скорости окисления **V** и **VI** имеются максимумы, соответствующие точке Кюри чистого Fe. В. Вассерберг

10624. Высокотемпературное окисление никеля высокой чистоты при 760—1050°. Гулбрансен, Андрю (High temperature oxidation of high purity nickel between 750° and 1050° C. Gulbransen Earl A., Andrew Kenneth F.), J. Electrochem. Soc., 1957, **104**, № 7, 451—454 (англ.)

Методом микровзвешивания образцов в вакууме изучена кинетика окисления Ni высокой чистоты (0,0005% примесей) при 750—1050°. Установлено, что при 750—900° скорость окисления подчиняется параболич. закону, найдена энергия активации (E) 41 200 *кал/моль*, что хорошо согласуется с данными других исследователей. Начиная с 900°, скорость окисления возрастает, а E повышается до 68 300 *кал/моль*, что указывает на потерю пленкой ее защитных свойств. При т-рах $\geqslant 1000°$ наблюдается изменение цвета и растрескивание пленки. Авторы считают, что изменение механизма окисления Ni при повышении т-ры связано с уменьшением сцепления окисной пленки с металлом. Л. Березкина

10625. О строении твердых продуктов дегидратации тонкоизмельченного гидраргиллита. **Куртьяль, Трамбуз** (Sur la composition des solides obtenus par déshydratation d'une hydrargillite fine. Courtial Robert, Trambouze Yves), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 13, 1764—1766 (франц.)

Гидраргиллит (I), измельченный до размеров зерен 0,1—1 μ, подвергнут дегидратации при $p = 1$ *ат*, 200—210° в течение 4—240 час. Найдено, что при этом теплота растворения в HF (для неизмельченного I равная 460 *кал/г*) возрастает от 500 до 835 *кал/г* по мере дегидратации, а отношение H_2O/Al_2O_3 уменьшается до 0,56. Рентгенографически показано существование, наряду с I и аморфной окисью алюминия, также бёмитной фазы. По мнению авторов, механизм дегидратации тонкоизмельченного I тот же, что и для I с размером зерен 50—70 μ, но наличие паров H_2O (легче удаляемых из тонкоизмельченного порошка) облегчает рекристаллизацию. Авторы дают схему процесса дегидратации, согласно которой I может либо непосредственно давать аморфную фазу, либо образовать нестойкую промежуточную фазу, находящуюся в равновесии с парами H_2O и превращающуюся затем в бёмит. В. Вассерберг

10626. Обмен кислородными атомами между газообразным кислородом и окисью хрома. **Саката, Морита** (Exchange of oxygen atoms between gaseous oxygen and chromium oxide catalyst. Sakata Sadahiro, Morita Noriyoshi), Mem. Fac. Engng Nagoya Univ., 1956, **A8**, № 1, 131—136 (англ.)

В связи с тем, что в опытах по изучению обмена атомами O между паром H_2O и O_2 (РЖХим, 1957, 18621, 22430) не учитывалась возможность обмена между O_2 и поверхностью окисного Cr-катализатора, авторы предприняли спец. исследование такого обмена. Полученные результаты показывают, что в условиях, в которых были проведены опыты по обмену между H_2O и O_2, можно практически пренебречь обменом между O_2 и окисью Cr. В. Фролов

10627. Кинетика образования нитридов магния и алюминия. **Стхапитанонда, Маргрейв** (Kinetics of nitridation of magnesium and aluminium. Sthapitanonda Prasom, Margrave John L.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 12, 1628—1633 (англ.)

Изучена кинетика образования нитридов чистых Mg и Al в зависимости от продолжительности р-ции (t), т-ры (T), давления N_2 (P) и состояния поверхности образцов. Опыты проводились в статич. условиях в вакуумной установке при 325—625°. Р-ция Mg + N_2 при ~300—460° протекает быстрее окисления Mg, при т-рах > 460° — медленнее. В интервале 415—500° константа скорости р-ции $k = 2{,}2 \cdot 10^4 \exp(-22\,300/RT)$ *мг см*$^{-2}$ *час*$^{-1}$. Р-ция Al + N_2 протекает медленнее окисления Al. При 530—580° k подчиняется линейному закону и равна $58 \exp(-17\,900/RT)$ *мг см*$^{-2}$ · *час*$^{-1}$; при 580—625° р-ция протекает по «параболич. закону» и $k = 4{,}2 \cdot 10^{10} \exp(-63\,700/RT)$ *мг*^{2} *см*$^{-4}$ *час*$^{-1}$. Кинетика изученных р-ций зависит от состояния поверхности образцов и мало чувствительна к изменениям P. Г. Леви

10628. О кинетике хлорирования окислов меди, никеля и кобальта газообразным хлором. **Тихонов А. И., Смирнов В. И.**, Вестн. АН КазССР, 1957, № 6, 74—78 (рез. каз.)

Экспериментально исследована кинетика процесса хлорирования окислов Cu, Ni и Co газообразным Cl_2 при 300—700°. Установлено, что при одинаковых условиях хлорирования относительно легко поддается воздействию Cl_2 окись меди; значительно хуже хлорируются закись никеля и особенно окись-закись кобальта. С повышением т-ры интенсивность хлорирования окислов возрастает. Определены кажущиеся энергии активации р-ций взаимодействия газообразного Cl_2 с CuO, NiO и Co_3O_4. Резюме авторов

10629. Катализ и катализаторы. **Враньицан** (Kataliza i katalizatori. Vranjican Dalimil), Strojar.-tehn. vjesn., 1957, **12**, № 3-4, 38—43 (сербохорв.)

Краткий обзор. А. Ш.

10630. Абсолютные скорости некоторых реакций первого порядка на металлических поверхностях. **Робертсон** (The absolute rate of certain first-order reactions on metal surfaces. Robertson A. J. B.), J. Colloid Sci., 1956, **11**, № 4-5, 308—313 (англ.)

Отмечено, что выражение для вероятности осуществления мономолекулярной р-ции при соударении молекул с поверхностью металлич. катализатора, полученное с помощью теории переходного состояния в предположении о неподвижной пленке адсорбированного в-ва (и неподвижного активированного комплекса), не согласуется с рядом эксперим. данных. Автор считает, что эти данные можно объяснить, если рассматривать переходное состояние на поверхности металла в виде двумерного газа, (с подвижными активированными комплексами), с передачей колебательной энергии поверхности адсорбированному в-ву. С. Киперман

10631. Использование термисторов при изучении быстрых изменений активности твердых катализаторов. **Харт, Уир** (The use of thermistors in the study of rapid changes of efficiency of solid catalysts. Hart A. B., Weir D. S.), Chemistry and Industry, 1957, № 18, 563—564 (англ.)

Краткое сообщение о применении термисторов (на примере Cu_2O) как катализаторов разложения 1—4 н. р-ров H_2O_2 в проточной системе. Для предотвращения окклюзии пузырьков выделяющегося O_2 на поверхности Cu_2O и сохранения изотермичности реакционной зоны рекомендуется работать при очень малых скоростях р-ции. 2 термистора помещают в центре потока жидкости до и после слоя катализатора, эффективность которого определяют по разности т-р, измеряемой с помощью термисторов с точностью до 0,002°. Обнаружены изменения активности свежей Cu_2O со временем, по мнению авторов, позволяющие предположить наличие изменений в поверхностном слое катализатора. С. Киперман

10632. Определение величины удельной поверхности катализаторов в динамических условиях по одному адсорбционному равновесию. **Рубинштейн А. М., Слинкин А. А., Афанасьев В. А.**, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 1, 32—36

Для ряда катализаторов на основе MgO, Al_2O_3, NiSe и др. показано, что описанным ранее (см. РЖХим, 1957, 44109) методом в усовершенствованном приборе определены величины уд. поверхностей S. Полученные значения S в пределах 10—30% совпадают со зна-

чениями, рассчитанными по ур-нию БЭТ, преобразованному М. И. Темкиным (РЖХим, 1956, 28667). В. В.

10633. Приготовление меди в тонкораздробленном состоянии. Трамбуз (Préparation du cuivre à l'état divisé. Trambouze P.), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 11-12, 1752—1756 (франц.)

Исследована величина уд. поверхности *S* активных металлич. Cu-катализаторов, приготовленных осторожным (для предотвращения спекания) восстановлением H_2 при 150° различных образцов CuO [осажденных содой (**I**—**IV**) или NH_3 (**V**)], а также смесей CuO с инертными материалами — с Si (**VI**), с TiO_2 (**VII**) и с толченым стеклом Пирекс (**VIII**). Кроме того, были исследованы препараты Cu на Al_2O_3 (**IX**), полученные восстановлением гидроалюмината Cu в различных условиях. Найдены следующие величины *S* ($м^2/г$): для образцов **I**—**V** $S = 12—13$, для **VI**—**VIII** $S = 7—40$, для **IX** $S = 35—158$. Влияние инертного материала на величину *S* Cu тем больше, чем выше его теплопроводность; в этой группе наилучшие результаты получены с Si (*S* равна 34 и 40). В. Вассерберг

10634. Оценка активности окиси и гидроокиси алюминия при помощи скоростного каталитического метода. Краузе, Зелинский (Ocena aktywności wodorotlenków i tlenków glinu przy pomocy szybkościowej metody katalitycznej. Krause A., Zieliński S.), Przem. chem., 1957, **13**, № 2, 87—90 (польск.; рез. русск., англ.)

Для определения активности Al_2O_3 или $Al(OH)_3$ (**I**) авторы прибавляют к 0,07 *г* воздушно-сухого препарата 1 *мл* р-ра $Co(NO_3)_2$, содержащего 10^{-4} *г* Co^{2+}, затем через 12 мин. 50 *мл* H_2O_2 (0,6%-ной) и 10 *мл* р-ра индигокармина, содержащего 3,3 *мг* красителя; после перемешивания пробу помещают в термостат при 37° и наблюдают время полного обесцвечивания (окисления), зависящее от активности **I**. По мнению авторов, краситель, адсорбирующийся на активных центрах **I**, устойчив по отношению к окислению, тогда как находящийся в р-ре краситель легко обесцвечивается при контакте со стеклянными стенками; ионы Co^{2+} блокируют активные центры **I** и тем самым препятствуют адсорбции индигокармина. Этим объясняется ускоряющее действие ионов Co^{2+} на обесцвечивание индигокармина, сказывающееся даже при разведении $1:6\cdot10^{-8}$. В. Вассерберг

10635. Изучение поверхностных свойств порошкообразных металлических катализаторов и адсорбентов методом кривых заряжения. Подвязкин Ю. А., Шлыгин А. И. Ж. физ. химии, 1957, **31**, № 6, 1305—1310 (рез. англ.)

Предложены два электрохим. метода изучения порошкообразных металлич. катализаторов и адсорбентов. Указанными методами изучены свойства Pt-черни, Pd-черни и скелетного Ni. В результате сопоставления кривых заряжения порошкообразных металлов, полученных новыми и обычными методами, применяющимися для компактных металлов, показана правильность предложенных методов. Показаны сходство и отличия поверхностных свойств в порошкообразном и компактном состояниях. Резюме авторов

10636. Образование окисных пленок и медного порошка на грани (111) монокристалла меди при каталитической реакции водорода с кислородом. Каннингэм, Янг (The formation of oxide films and copper powder on the (111) face of a copper single crystal during the catalytic reaction of hydrogen and oxygen. Cunningham Robert E., Young F. W., Jr), J. Phys. Chem., 1957, **61**, № 6, 769—733 (англ.)

Каталитическое окисление H_2 кислородом проведено на плоскости среза монокристалла Cu, параллельной грани (111), при 325—425° и содержании O_2 в смеси 0—17 мол. %. За образованием окисла на поверхности наблюдали в эллиптически поляризованном свете; как указывают авторы, этим методом они обнаруживали пленки окисла толщиной $\sim 2A$. При $\sim 5\%$ O_2 в смеси окисел не образуется, но при $> 5\%$ O_2 появляется пленка окисла, толщина которой зависит от содержания O_2 и может достигать 75A. Скорость каталитич. р-ции в отсутствие окисла не зависит от конц-ии кислорода, а в присутствии окисла — возрастает с увеличением конц-ии O_2. В условиях, когда образуется окисел, на поверхностных дефектах происходит также и дендритный рост медного порошка. Одновременно вследствие увеличения поверхности сильно возрастает скорость р-ции окисления H_2. При уменьшении содержания O_2 до 4% окисел исчезает и постепенно пропадает порошок меди, который, по мнению авторов, снова включается в состав решетки монокристалла. Этот процесс сопровождается снижением скорости р-ции до первоначальной. При прогреве в чистом H_2 порошок Cu не исчезает даже при 500°. Авторы считают, что образование порошка Cu идет за счет энергии, выделяющейся при образовании окисла Cu. И. Третьяков

10637. О механизме разложения N_2O и O_3 на окисных катализаторах. Хауффе, Шлоссер (Über den Mechanismus des N_2O- und O_3-Zerfalls an Oxyd-Katalysatoren. Hauffe Karl, Schlosser E.-G.), Z. Elektrochem., 1957, **61**, № 4, 506—521 (нем.)

В свете выдвинутой Хауффе теории гетерог. катализа на полупроводниках (РЖХим, 1957, 65727) выведены ур-ния, связывающие скорость разложения N_2O (*v*) на катализаторах (К) *p*- и *n*-типа с положением уровня Ферми и локального уровня, создаваемого реагирующей молекулой. Количественно истолкованы экспериментально найденные зависимости *v* от конц-ии введенных в К катионов низшей и высшей валентности, в частности, объяснено происхождение максимума на кривой зависимости *v* от конц-ии примесей в К. Наблюдающееся для К *p*-типа прекращение изменения *v* при увеличении содержания примеси катионов высшей валентности выше некоторой предельной конц-ии авторы объясняют значительным возрастанием диффузионного потенциала, компенсирующим влияние смещения уровня Ферми от нормальной зоны к зоне проводимости. Сходное влияние катионов низшей валентности на каталитич. активность К как *p*-, так и *n*-типа обусловлено, по мнению авторов, дырочной проводимостью наружной части приповерхностного слоя К *n*-типа, появляющейся вследствие значительного искривления энергетич. зон и снижения уровня Ферми, вызванного ионами низшей валентности. Указано, что разложение O_3 на К должно подчиняться тем же закономерностям, что и разложение N_2O. М. Сахаров

10638. Взаимодействие окислов металлов со спиртами. I. Окислы меди — изопропиловый спирт. II. Окислы железа — изопропиловый спирт. Комаров В. А., Буревова Н. С. Уч. зап. ЛГУ, 1957, № 211, 188—199, 200—211.

I. При каталитич. разложении изопропилового спирта (**I**) происходит восстановление катализатора, первоначально содержавшего (в %): Cu 13.8, CuO 51,5 и Cu_2O 34,6. После продолжительной работы катализатор содержит 1,4—5% Cu_2O, по-видимому, в виде твердого р-ра в металлич. Cu. Содержание Cu_2O в работавшем катализаторе примерно линейно падает с повышением т-ры катализа. После проведения р-ции при 400° рентгенографич. анализом не обнаружено фазовых окислов меди. Образование ацетона происходило не только за счет каталитич. разложения **I**, но и за счет восстановления катализатора.

II. Изучены изменения хим. состава и структуры Fe-катализаторов в ходе каталитич. разложения **I**. Тер-

модинамич. расчет показал, что предполагаемые р-ции окислов Fe с I возможны. В опытах обнаружено, что металлич. Fe, взятое в качестве катализатора, частично окисляется, а Fe_2O_3 и Fe_3O_4 частично восстанавливаются. Хим. и рентгенографич. анализом и микрографич. исследованием установлено, что работавшие Fe-катализаторы представляют собой двухфазную систему, состоящую либо из металлич. Fe, покрытого тонким окисным слоем, либо из исходного окисла (Fe_2O_3 или Fe_3O_4) в смеси с продуктом восстановления — FeO. Окись железа, полученная прокаливанием гидроокиси, разлагает I, начиная с 235°, все остальные образцы (металлич. Fe, окисленное и неокисленное, Fe_3O_4) начинают разлагать I при 350—360°.

В. Фролов

10639. **Катализ металлами электронных переходов от силоксена к восстанавливаемым веществам. Каутский, Михель** (Metallkatalyse des Elektronenübergangs vom Siloxen auf reduzierbare Stoffe. Kautsky Hans, Michel Robert), Z. Naturforsch., 1956, **11b**, № 5, 301—302 (нем.)

Кратко рассматривается механизм влияния ионов некоторых тяжелых металлов (Zn, Cd, Pb, Ni, Cu, Ag, Au, Pt) на восстанавливающее действие силоксена. Предполагается образование локальных элементов силоксен — металл с положительным зарядом у поверхности силоксена и отрицательным зарядом у поверхности металла.

С. Киперман

10640. **Механизм гетерогенного катализа и кинетика каталитической дегидрогенизации. Баландин А. А.,** Ж. физ. химии, 1957, **31**, № 4, 745—769

Обобщение работ автора и его сотрудников в области дальнейшего развития мультиплетной теории катализа. Дана сводка значений относительных адсорбционных коэф. реагирующих в-в, величин термодинамич. функций адсорбционных процессов и значений энергий связи реагирующих атомов с катализатором, полученных кинетич. методом (Баландин А. А., Ж. общ. химии, 1946, 16, 793).

С. Киперман

10641. **Кинетика некоторых реакций гидрогенизации, катализируемых никелем Ренея. Фрейнд, Халберт** (Kinetics of some hydrogenations catlyzed by Raney nickel. Freund Thomas, Hulburt Hugh M.), J. Phys. Chem., 1957, **61**, № 7, 909—912 (англ.)

В жидкой фазе при 25—46° и давл. 200—1500 *мм* рт. ст. в присутствии скелетного Ni-катализатора изучены р-ции гидрогенизации ацетона до изопропилового спирта (1), ацетофенона до 1-фенилэтилового спирта (2) и стирола в этилбензол (3). Порядок реакции относительно H_2 для р-ций (1), (2), (3) соответственно 0,5; 0,5 и 1; энергии активации 8, 13 и 15 *ккал/моль*. Расчеты «собственной» скорости р-ции на непористом катализаторе с такой же уд. поверхностью, в соответствии с теорией Уилера (Сб. «Катализ». М., Изд-во Ин. Лит., 1955, стр. 479) приводят к величинам порядка р-ции 0, 0 и 1, энергиям активации 13, 23 и 27 *ккал/моль*. Добавление диэтиламина (0,02—0,2 мол. %) снижает скорость р-ций (1) и (2) на 10—75%.

С. Киперман

10642. **Исследование свойств никелевого катализатора, приготовленного разложением двойной никельмагниевой соли муравьиной кислоты. Фрейдлин Л. Х., Баландин А. А., Руднева К. Г.,** Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 4, 436—442

Произведено сравнительное исследование свойств скелетного Ni-катализатора и катализатора Ni-MgO, приготовленного восстановлением в H_2 смешанной никель-магниевой соли муравьиной к-ты, по отношению к р-циям гидрирования в жидкой фазе при комнатной т-ре. В р-циях гидрирования виниловых эфиров, гептина-1, окиси мезитила, стирола, ацеталей с двойной и тройной связью, ацетофенона и бензофенона на скелетный Ni и катализатор Ni-MgO обладают примерно одинаковой активностью. Метилэтилкетон и бензальдегид в присутствии Ni-MgO гидрируются быстрее, чем на скелетном катализаторе. В р-циях гидрирования октена-2, коричного спирта, коричной к-ты, пиперилена, циклогексена, толана и соединений, содержащих Si, активность Ni-MgO ниже активности скелетного Ni. По термич. устойчивости и возможности регенерации катализатор Ni-MgO сходен со скелетным Ni.

В. Фролов

10643. **Влияние промоторов на каталитическую активность медных катализаторов гидрирования. Брихта, Враньицан, Мерцель, Влашич** (Utjecaj promotora na bakarne katalizatore kod hidriranja. Brihta Ivan, Vranjican Dalimil, Merzel Marijan, Vlasic Drago), Kemija u industriji, 1957, 6, № 4, 112—114 (сербо-хорв.; рез. англ., франц., нем.)

Для проверки предположения Даудена (Dowden D. A., J. Chem. Soc., 1950, 242), что каталитич. активность катализаторов на основе CuO усиливается в результате добавки окислов переходных металлов и понижается в результате добавки окислов с заполненными 3*d*-уровнями, произведено эксперим. исследование каталитич. действия CuO с различными добавками на гидрирование ацетона в изопропиловый спирт в жидкой фазе. Обнаружено, что чистая CuO быстро теряет свою активность вскоре после начала гидрирования. Добавка окислов $Cr(3+)$, $Mn(2+)$ и $Fe(3+)$ незначительно повышает активность CuO. Такой же эффект дает добавка MgO, а также использование в качестве носителя кизельгура. ZnO значительно понижает активность Cu-катализатора. Таким образом, предположение о промотирующем действии переходных металлов не подтвердилось. Причины ингибирующего действия ZnO еще не выяснены.

В. Фролов

10644. **Получение водорода и смесей его с азотом и окисью углерода каталитическим взаимодействием алифатических углеводородов с водяным паром. Шполянский М. А., Лейбуш А. Г.,** Тр. Гос. н.-и. и проектн. ин-та азотн. пром-сти, 1956, вып. 5, 126—192; вып. 6, 114—164

Обзор. Библ. 96 назв.

А. Ш.

10645. **О механизме окислительных превращений метилового спирта, формальдегида и муравьиной кислоты в паровой фазе в присутствии ванадата олова. Суворов Б. В., Рафиков С. Р., Кудинова В. С., Хмура М. И.,** Докл. АН СССР, 1957, **113**, № 2, 355—357

Изучено окисление CH_3OH (I), формальдегида (II) и муравьиной к-ты (III) в паровой фазе в присутствии ванадата олова. I вступает в р-цию уже при 310°. Главными продуктами р-ции являются II и CO, причем II является одним из первичных промежуточных соединений. В опытах по окислению II температурная зависимость выхода продуктов аналогична такой же зависимости при окислении I. III не была обнаружена ни в том, ни в другом случае. При окислении III образовывались значительные кол-ва CO_2 (до 40%), тогда как при окислении I и II выход CO_2 10%. Эти факты дают основание полагать, что III не может рассматриваться как обязательный промежуточный продукт при полном окислении I или II. Предложена общая схема окисления I и II.

В. Фролов

10646. **Алюмосиликаты как катализаторы превращения кислородсодержащих гетероциклических соединений в азотсодержащие гетероциклы. Юрьев Ю. К., Леви И. С.,** Вестн. Моск. ун-та. Сер. матем., механ., астрон., физ., химии, 1956, № 2, 153—159

При 350—500° в присутствии аммиака изучены каталитич. превращения фурана в пиррол и фуранидина в пирролидин на огланлинском бентоните, активиро-

ванном H_2SO_4. Этот катализатор менее эффективен, чем применявшаяся ранее для этой цели Al_2O_3. Те же превращения, а также превращения фурана в N-фенилпиррол в присутствии анилина, сильвана в α-метилпиррол, бутандиола в пирролидин протекают с высокими выходами (до 53%) на синтетич. алюмосиликатном катализаторе крекинга, более эффективном, чем Al_2O_3. После дезактивации этот катализатор легко регенерируется в токе воздуха при 500—520° и сохраняет свою активность, возрастающую от опыта к опыту до максимальной. С. Киперман

10647. Поведение пиридина и хинолина при каталитическом гидрировании под давлением над WS_2. Мизера (Verhalten von Pyridin und Chinolin bei der katalytischen Druckhydrierung mit WS_2. Mizera Stanislav), Chem. Technik, 1957, 9, № 5, 286—287 (нем.)

В присутствии промышленного WS_2-катализатора «5058» во вращающемся автоклаве объемом 2,5 *л* изучено гидрирование пиридина и хинолина при 300, 330, 360, 390, 420 и 450°. При каждой т-ре р-цию проводили 30 мин., затем отбирали пробу на NH_3 и на H_2S и переходили к следующей более высокой т-ре. Определена зависимость глубины разложения от т-ры, а также — при 427° — от длительности времени контакта (30—150 мин.). Найдено, что в этих условиях глубина разложения азотистых соединений ⩽ 55%, причем пиридин гидрируется легче, чем хинолин. В. Вассерберг

10648. Превращение этиленовых углеводородов и некоторых сернистых органических соединений в присутствии гумбрина. Арешидзе Х. И., Тр. Ин-та химии. АН ГрузССР, 1957, 13, 175—182

В проточной установке при $p = 1$ *ат*, 450° и объемной скорости 0,08 час.$^{-1}$ проведена дегидратация *н*-бутилового спирта над гумбрином. Газообразные продукты р-ции анализировались бромированием, причем обнаружены 1,2-дибром-2-метилпропан (37%) и смесь 1,2- и 2,3-дибромбутанов (63%). При дегидратации на гумбрине спиртов с 6—8 атомами С обнаружена также изомеризация олефинов, выражающаяся как в изменении углеродного скелета, так и в перемещении двойной связи. При пропускании смеси тиофена и воды над гумбрином при 440—450° и объемной скорости 0,12 час.$^{-1}$ качественно обнаружены фуран и H_2S. В. Вассерберг

См. также раздел *Производство катализаторов и сорбентов* **и рефераты:** Реакционная способность и строение 10309, 10352, 10354, 10365, 10368. Кинетика и механизмы р-ций 11163, 11164, 11167—11169, 11176—11180. Гетерогенный органич. катализ 11214, 11215. Топохимия 11667. Произ-во и св-ва катализаторов 12512, 12544, 12549, 12581, 12597, 12601, 12613, 12614, 13161. Каталитические процессы 12509, 12510, 12513, 12548, 12550, 12582—12585, 12590, 12612. Адсорбция 10714

РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ. ФОТОХИМИЯ. ТЕОРИЯ ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

Редактор *Х. С. Багдасарьян*

10649. Вакуумная ультрафиолетовая фотохимия. Часть V. Закись азота при 1236 А. Зеликов, Ашенбранд (Vacuum ultraviolet photochemistry. Part V. Nitrous oxide at 1236 A. Zelikoff Murray, Aschenbrand Leonard M.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 1, 123—124 (англ.)

При комнатной т-ре и давлениях *(p)* N_2O 1,27—49,5 *мм* рт. ст. изучен фотолиз N_2O под действием резонансного излучения криптона $\lambda = 1236$ А. Конц-ия N_2O и продуктов фотолиза (NO, O_2 и N_2) по ходу р-ции измерялась масс-спектрометрически. Отношение квантового выхода (КВ) N_2O к КВ продуктов слабо зависит от *p*. Абс. величины КВ для N_2O и N_2 соответственно > 1 и < 2. Предполагается, что поглощение радиации 1236 А молекулами N_2O сопровождается р-циями двух типов: образование атомов N и молекул NO и образование атомов O и молекул N_2. Предложен механизм фотолиза N_2O при $\lambda = 1236$ А и обсуждаются механизмы при λ 1236, 1470 и 1849 А. Часть IV см. РЖХим, 1957, 33532. Г. Королев

10650. Исследование различных радикалов, образованных в твердых растворах перекиси водорода после облучения УФ-светом, при помощи электронного резонанса. Гибсон, Инграм, Саймонс, Таунсенд (Electron resonance studies of different radical species formed in rigid solutions of hydrogen peroxide after u.-v. irradiation. Gibson J. F., Ingram D. J. E., Symons M. C. R., Townsend M. G.), Trans. Faraday Soc., 1957, 53, № 7, 914—920 (англ.)

На частоте ~ 9000 *Мгц* наблюдался электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) в твердых р-рах H_2O_2 в спиртах после облучения УФ-светом (3650 или 2537 А). Исследованы спирты: метиловый, этиловый, *н*-пропиловый, изопропиловый, циклогексиловый и аллиловый, а также этиленгликоль, пропиленгликоль, глицерин и диэтиловый эфир. Конц-ия H_2O_2 составляла 10^{-1}—10^{-2} *М*. Облучение образцов УФ-светом и наблюдение ЭПР производилось при т-рах жидкого N_2 и O_2. Предполагается, что ЭПР обусловлен радикалами, образующимися в результате взаимодействия радикальных продуктов фотолиза H_2O_2 с молекулами р-рителя. В случае изопропилового спирта наличие семи хорошо разрешенных линий сверхтонкой структуры указывает на образование радикала $(CH_3)_2C$——OH. Во многих случаях спектры ЭПР имеют несимметричный характер, что указывает на образование двух или больше радикалов. Ю. Молин

10651. Спектры поглощения продуктов фотолиза тетраметилсвинца. Кук, Клаустон (Absorption spectra arising from the photolysis of lead tetramethyl. Cook C. L., Clouston J. G.), Nature, 1956, 177, № 4521, 1178—1179 (англ.)

В продуктах импульсного фотолиза тетраметилсвинца (I) (p_0 12 *мм* рт. ст., энергия разряда 2500 *дж*) обнаружено 90% C_2H_6 и следы CH_4. Квантовый выход 40. В спектре продуктов, снятом через 200 мсек. после вспышки, обнаружена интенсивная полоса 3196 А, слабые полосы с кантами при 3096, 3039, 3011, 2948, 2931, 2915 и 2899 А и область сплошного поглощения $\lambda < 4000$ А. Замена I на дейтерированный I не изменяет спектра; в спектре же продуктов фотолиза I обнаружена только область сплошного поглощения $\lambda < 4000$ А. Полосы поглощения приписываются электронному переходу с нижнего триплетного уровня C_2H_6, заселенного вследствие образования возбужденной молекулы C_2H_6 при рекомбинации радикалов CH_3. Р. Васильев

10652. Механизм фотолиза ацетамида. Сполл, Стиси (The mechanism of the photolysis of acetamide. Spall B. C., Steacie E. W. R.), Proc. Roy. Soc., 1957, A239, № 1216, 1—15 (англ.)

Фотолиз ацетамида (I) при различных начальных давл. (8—75 *мм* рт. ст.) исследован в области 2300—2600 А и 420—500° К. В продуктах р-ции обнаружены CO, CH_4, C_2H_6, NH_3, CH_3CN и H_2O. Скорость образования CO, CH_4, C_2H_6, NH_3 линейно зависит от интенсивности света. Добавление пропана увеличивает, а добавления NO уменьшает выход CH_4 и не оказывает существенного влияния на скорость образования

воды и CH_3CN. Изменение отношения поверхности сосуда к его объему влияет на скорость образования воды CH_3CN и не влияет на другие продукты р-ции. Применяя ацетон, как источник радикалов CH_3, авторы нашли из опытов по фотолизу смеси CH_3COCH_3 и CH_3COND_2, что отрыв водорода от I радикалами CH_3 в основном идет из группы CH_3 и энергия активации этой р-ции равна 9,2 *ккал/моль*, а стерич. фактор $4 \cdot 10^{-4}$. Основным первичным процессом при фотолизе является разрыв молекулы I на CH_3 и горячий радикал $CONH_2$. Радикал CH_3 путем рекомбинации дает этан, а по р-ции с I и $CONH_2$ — метан. Радикал $CONH_2$ разлагаясь дает CO и радикал NH_2. Энергия активации термич. распада радикала $CONH_2$ равна $\sim$ 29 *ккал/моль*. **Вода и CH_3CN, по мнению** авторов, образуется без участия свободных радикалов путем прямого, возможно, гетерог. распада ацетамида. Г. Сергеев

10653. **Фотохимическое последействие в некоторых реакциях в водном растворе. Сривастава** (Photochemical after-effect in some reaction in aqueous solution. Srivastava T. N.), Z. phys. Chem. (DDR), 1957, **207**, № 1-2, 8—16 (англ.)

Исследовано фотохим. последействие (ПД) в р-циях Br_2 и J_2 с некоторыми гидроксикарбоновыми к-тами. Реакционная смесь подвергалась освещению на солнце, и затем исследовалась р-ция в темноте. Показано, что при р-ции Br_2 с лимонной к-той не наблюдается истинного ПД; кажущееся ПД объясняется образованием пентабромацетона в колл. состоянии, в котором он способен выделять J_2 из р-ров KJ. При р-ции Na-солей лимонной и яблочной к-т с J_2 в противоположность данным (Dhar, Mukerjee, J. Indian. Chem. Soc., 1925, **2**, 277; 1928, **5**, 203) при тщательной очистке реагентов нет ПД. Не наблюдается ПД в присутствии ионов Cr^{3+}, Co^{2+}, Fe^{3+}. Наличие следов Mn^{2+} вызывает ПД, увеличивающееся с ростом конц-ии Mn^{2+} и времени освещения. При добавлении J_2 к конечным р-рам в темноте снова начинается р-ция («вторичное ПД»). Автор полагает, что вслед за р-циями $J_2 + h\nu \rightleftarrows 2J$, $Mn^{2+} + J \rightleftarrows Mn^{3+} + J^-$ образуется комплекс Mn^{3+} с псевдокислотой, который может медленно реагировать с к-той в темноте. Не обнаружено ПД в присутствии Mn^{2+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Co^{2+} и др. для р-ций Na-солей молочной, винной, миндальной, гликолевой и глицериновой к-т с J_2. А. Ревзин

10654. **Влияние паров и газов на внутренний фотоэффект фталоцианинов, содержащих различные металлы. Пуцейко Е. К., Теренин А. Н.**, Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 5, 1019—1027 (рез. англ.)

Измерен фотоэффект (ФЭ) у фталоцианинов, содержащих Mg (I), Zn (II), Cu (III), Fe (IV) и Co (V), а также без металла (VI), полученных в виде тонких слоев (5—100 μ) сублимацией в вакууме и осаждением из р-ров в ацетоне и пиридине на различные подложки (слюда, кварц, стекло). ФЭ тонких слоев **VI** на воздухе в 2—5 раз больше, чем у **I**, **II** и **III**. **VI** наиболее устойчив к действию паров H_2O, C_2H_5OH и гидразина, а также к нагреванию до 200°. Микрокристаллич. слои **II** и **III** в отличие от **IV** и **V** обнаруживают при комнатной т-ре на воздухе заметный ФЭ с дырочным типом проводимости. Положение максимумов ФЭ (600 и 700 *mμ*) совпадает с максимумами поглощения сублимированной пленки красителя. Нагревание на воздухе сублимированных слоев **II** и **III** увеличивает ФЭ в 3—10 раз вследствие присоединения O_2 к атомам металла. Пары H_2O, гидразина и фенилгидразина уменьшают ФЭ. Адсорбция **II** на ZnO в отличие от **III** дает интенсивные полосы сенсибилизированного ФЭ. Сублимированные в высоком вакууме или осажденные из р-ров на воздухе и в вакууме слои **I** не обнаруживают ФЭ даже после прогрева в O_2 при 200°. После действия паров гидразина, фенилгидразина, H_2S, NH_3 и бензиламина появляется слабый ФЭ, исчезающий при взаимодействии с O_2. Спектральная кривая этого ФЭ имеет два широких максимума при 660 и 780 *mμ*. Адсорбция **I** на ZnO дает 3 полосы сенсибилизированного ФЭ при 620, 670 и 800 *mμ*. Максимум 800 *mμ* приписан синглет-триплетному поглощению молекулы пигмента. По мнению авторов, атомы Mg создают довольно глубокие ловушки для электронов проводимости, поэтому необходима их блокировка аддендами. Ю. Мошковский

10655. **Десорбция кислорода с окиси цинка под действием света и влияние ее на фотопроводимость. Мясников И. А., Пшежецкий С. Я.**, Пробл. кинетики и катализа, 1955, **8**, 34—39

10656. **Окисление растворов соли Мора электронным излучением высокой мощности дозы. Кин** (The oxidation of ferrous ammonium sulfate solutions by electron irradiation at high dose rates. Keene J. P.), Radiation Res., 1957, **6**, № 4, 424—429 (англ.)

Определен *G* (Fe^{3+}) при облучении потоком электронов $3 \cdot 10^{-3}$ *M* р-ров соли Мора в 0,8 н. H_2SO_4. Облучение проводилось импульсами продолжительностью 1,7 μсек. из 4-*Мэв* линейного ускорителя. Доза, определенная калориметрически, составляла 10^4 рад. при мощности дозы 10^{10} рад/сек. Средняя величина *G* (Fe^{3+}) трех независимых измерений равна 14,3. Л. Рыбин

10657. **Индуцированный радиацией изотопный водородный обмен: ингибирование цепи. Дорфман, Шипко** (Radiation-induced exchange of hydrogen isotopes: chain inhibition. Dorfman Leon M., Shipko F. J.), J. Phys. Chem, 1955 **59**, № 10, 1110—1111 (англ.)

10658. **Получение кристаллов галоидного серебра высокой чистоты. Нейл, Мозер, Годдард, Урбах** (Preparation of silver halide crystals of high purity. Nail N. R., Moser F., Goddard P. E., Urbach F), Rev. Scient. Instrum., 1957, **28**, № 4, 275—278 (англ.)

Описан метод получения весьма чистых крупных кристаллов AgCl, AgBr, AgCl—AgBr, AgBr—AgJ и AgCl с примесями Fe и Cu, пригодных для исследования оптич., электрич. и фотохим. свойств. Осадки галоидного Ag получают взаимодействием конц. р-ров $AgNO_3$ и галоидоводородов в избытке ионов галоида и промывают до постоянства pH и pAg. Монокристаллы выращивают в модифицированной печи Бриджмена в атмосфере N_2, He или Cl_2. Для удаления следов Ag и Ag_2O через расплав пропускают ток $N_2 + Cl_2$. В кварцевой трубке получают более чистые кристаллы, чем в пирексовой. Содержание металлич. примесей по данным спектрального анализа $\leqslant 10^{-5}$ мол.%. Кристаллы даже при толщине в несколько *см* оптически прозрачны и имеют резкий край собственного поглощения без следов длинноволнового «хвоста» поглощения, обусловленного малыми примесями Ag_2S, Ag_2O и катионов. Ионная проводимость σ чистых кристаллов AgCl при 20° равна $\sim 2 \cdot 10^{-9}$ *ом*$^{-1}$ *см*$^{-1}$ вместо обычных 10^{-8} *ом*$^{-1}$ *см*$^{-1}$, а излом $\lg \sigma = f(1/T)$ лежит при 60° вместо $\sim$ 125°. Даже после сильной засветки внутренние части кристаллов AgCl почти не темнеют. Исследовано распределение примесных Fe и Cu в слитке галоидного Ag. А. Хейнман

10659. **К фотохимии аристотипных фотоэмульсий. Ферг, Киндер** (Zur Photochemie der photographischen Auskopieremulsionen. Fergg B., Kinder E.), Naturwissenschaften, 1957, **44**, № 4, 86—87 (нем.)

Изучено влияние избытка $AgNO_3$ (I) на образование металлич. Ag при прямом действии света на AgCl-фотоэмульсию, приготовленную без желатины на коллодионной основе. Кол-во I в слое определяли по

оптич. плотности проявленного геля желатины, находившегося в контакте с фотоэмульсией. Из найденной линейной зависимости между оптич. плотностями геля и засвеченного слоя авторы делают вывод, что в процессе экспонирования расходуется избыточное I. После многократного действия хромовой к-ты на фотоматериал светочувствительность не уменьшается. Общая засветка частично экспонированной пластинки, хранившейся в темноте в течение нескольких часов после 1-й экспозиции, приводит к появлению каймы на границе экспонированного участка. Этот эффект вызван диффузией I из неэкспонированной части фотоэмульсии в экспонированную. Добавление лимонной к-ты уменьшает размер образующихся при освещении кристаллов Ag. Ю. Мошковский

10660. Влияние pH и pAg эмульсии на отклонение от закона взаимозаместимости и регрессию скрытого изображения. Суэнсон, Форсгард, Дыба (Some effects of emulsion pH and pAg on reciprocity failure and latent image fading. Swenson R. W., Forsgard F. C., Dyba R. V.), Photogr. Sci. and Techn., 1956, 3, № 4, 162—166 (англ.)

Исследованы отклонение от закона взаимозаместимости (ЗВ) и регрессия скрытого изображения (СИ) аммиачной AgBr-AgJ-эмульсии, pH и pAg которой изменялись перед поливом соответственно в интервале 5,3—7,4 и 8,7—10,5. Отклонение от ЗВ при низких освещенностях *E* растет с ростом pAg и с уменьшением pH. В случае глубинного СИ pH и pAg влияют только на светочувствительность *S*, но не на отклонения от ЗВ при низких *E*. Поэтому влияние pH и pAg приписано поверхностному СИ. Некоторые антивуалирующие в-ва (триазаиндолизины) увеличивают отклонение от ЗВ при низких *E* в результате образования комплексов с Ag^+. pH и pAg влияют на *S* при высокой *E* света, но не на отклонение от ЗВ. Регрессия СИ растет при увеличении pAg и уменьшении pH. Статистич. анализ эксперим. данных показывает, что влияния pH и pAg на *S* при низких и средних *E* взаимозависимы, тогда как влияния pH и pAg на отклонение от ЗВ при низких *E* невзаимозависимы. Сделан вывод, что механизмы образования и разрушения СИ различаются в деталях, хотя являются химическими по своей природе. Ю. Мошковский

10661. Химико-аналитические данные, имеющие значение для галоидо-акцепторных теорий сернистой сенсибилизации. Сатернс, Лёнинг (Analytical evidence bearing on the halogen acceptor theories of sulphur sensitization. Sutherns E. A., Loening E. E.), J. Photogr. Sci., 1956, 4, № 6, 154—156 (англ.)

Проведено колич. определение Ag_2S (I) (см. след. реф.) в процессе экспонирования фотоэмульсии, сенсибилизированной аллилтиомочевиной (II) и приготовленной с небольшим кол-вом желатины (0,5 *г* на 1 *л*). В первые 2 сек. освещения разрушается ~25% всего кол-ва I, образовавшегося на поверхности AgBr при хим. сенсибилизации. Затем скорость разрушения I замедляется и становится пропорциональной $\lg t$ (t — время освещения). Добавление акцепторов Br — фенола (III) и β-нафтилсемикарбазида (IV) — приводит к появлению индукционного периода. В случае III величина индукционного периода (~ 4 сек.) почти не зависит от конц-ии, тогда как увеличение конц-ии IV от 0,05 до 1,0 *г/л* сдвигает начало распада от 1 к 1024 сек. Это различие приписано слабой адсорбции III и сильной адсорбции IV на AgBr. Добавление III и IV в фотоэмульсию, как несенсибилизированную, так и сенсибилизированную II, не влияет на светочувствительность. Поэтому сделан вывод, что полученные эксперим. данные не совместимы с теми теориями сернистой сенсибилизации, согласно которым основной функцией Ag_2S является акцептирование галоида. Ю. Мошковский

10662. Количественное исследование распада аллилтиомочевины на поверхности AgBr и связь его с фотографической чувствительностью. Сатернс, Лёнинг (A quantitative analytical study of the breakdown of allylthiourea on the surface of silver bromide and its correlation to photographic sensitivity. Sutherns E. A., Loening E. E.), J. Photogr. Sci., 1956, 4, № 6, 148—153 (англ.)

Аналитическое определение продукта распада (Ag_2S) аллилтиомочевины (I), адсорбированной на частицах золя AgBr, основано на том, что I не разрушается конц. HBr (к-та), тогда как Ag_2S разрушается, образуя H_2S, определяемый количественно. Начальная скорость распада I при выдерживании золя при 20° пропорциональна $[Ag^+]$ и $[OH^-]^{0,7}$. С увеличением кол-ва адсорбированной I начальная скорость распада сильно возрастает. При выдерживании золя AgBr в присутствии I до максим. светочувствительности кол-во Ag_2S не зависит от конц-ии I и составляет $15—20 \cdot 10^{-5}$ *г* на 1 *г* AgBr. Распад I ускоряется при освещении, тогда как скрытое изображение, полученное даже при весьма больших экспозициях, не катализирует распад I, добавленной после освещения. В последнем случае распад ускоряется при проявлении скрытого изображения, причем скорость распада зависит от предварительной экспозиции. Сделан вывод, что для ускорения распада необходимо одновременное действие двух факторов: 1) катализатора — Ag-центров скрытого изображения, и 2) свободных электронов, образующихся при освещении или проявлении. Идентичность действия света и проявителя показывает, что распад обусловлен не дырками (атомами Br), а электронами. Ю. Мошковский

10663. Новые электронномикроскопические исследования фотографического проявления. Клейн (Neue elektronenmikroskopische Untersuchungen zur photographischen Entwicklung. Klein E.), Z. Elektrochem., 1956, 60, № 9-10, 998—1003 (нем.)

Получены электронномикроскопич. снимки проявленных и непроявленных зерен фотоэмульсий, изготовленных по аммиачному и безаммиачному методу. Часть образцов покрывалась тонкой (100—200 Å) пленкой углерода, предотвращающей изменение формы кристаллов под действием электронного пучка. При проявлении в метолгидрохиноновом проявителе получаются конгломераты из единичных частиц Ag, сохраняющих форму исходных зерен фотоэмульсии. Проявление в *n*-фенилендиамине увеличивает размеры единичных частиц Ag, и форма зерна пропадает. Конц. метолгидрохиноновый проявитель дает шарообразные кристаллы Ag, а разб. проявитель — кристаллы куб. формы. Обнаружено травящее действие проявителя в местах нарушений кристаллич. решетки галоидного Ag. Ямки травления расположены под углом 120° друг к другу. Нить металлич. Ag выходит из ямки травления, а объем нити, пересчитанный в AgBr, равен объему ямки. Иногда благодаря травящему действию проявителя на поверхности кристалла галоидного Ag образуется террасоподобная структура. Ю. Мошковский

10664. Исследование образования азиновых красителей при цветном проявлении. I. Зависимость реакционной способности производных 1,3-фенилендиамина от их строения в условиях цветного проявления. Александров И. В., Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1957, 2, № 3, 191—197

Исследована зависимость между строением производных 1,3-фенилендиамина (I) и их способностью к образованию азиновых красителей при цветном проявлении. В ряду замещенных в бензольном ядре про-

водных I активность возрастает в следующем порядке: I < 2,4-толуилендиамин < 3,5-диамино-1,2-ксилол. Введение арилсульфонильных остатков в аминогруппы I и его производных сильно повышает их активность. Введение группы CH_3 в положение 2 замещенных I сильно уменьшает их активность, что приписано пространственным затруднениям при замыкании азинового кольца. Исследовано влияние строения арилсульфонильных производных 3-5-диамино-1,2-ксилола. А. Хейнман

10665. **Сравнение восстановительной активности** *n***-оксифенилглицина, метола и** *n***-аминофенола. Веприк Я. М., Фаерман Г. П.**, Тр. Ленингр. ин-та киноинженеров, 1956, вып. 4, 212—217

Скорость восстановления $AgNO_3$ *n*-оксифенилглицином (I) в кислой среде, определенная фотоколориметрич. и аналитич. методами, больше скорости восстановления метолом (II) и *n*-аминофенолом (III). Для I определены окислительно-восстановительные потенциалы E в диапазоне pH 1,04—10,90. Сопоставление с величинами E для II и III, взятыми из литературы, показывает, что, в согласии с электрохимич. теорией проявления, $E_{\rm I} < E_{\rm II} < E_{\rm III}$. Ю. Мошковский

См. также: Фотохимия 11181

РАСТВОРЫ. ТЕОРИЯ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

Редактор *М. Д. Сурова*

10666. **Термодиффузия в многокомпонентных жидких смесях. Барановский, Фулинский** (Thermodiffusion in multi-component liquid mixtures. Baranowski B., Fuliński A.), Bull. Acad. polon. sci, 1957, Cl. 3, 5, № 1, 65—69 (англ.; рез. русск.)

На основе системы феноменологич. ур-ний, предложенных Александером (РЖХим, 1956, 57608), выведены ур-ния для парц. коэф. Сорэ S и стационарного термодиффузионного потенциала в N-компонентной жидкой смеси, содержащей как электрически нейтр. в-ва, так и ионы. Эти ур-ния предсказывают изменение S в системе при введении постороннего в-ва и, в частности, инверсию термодиффузии, а также в случае 2-компонентной системы, когда разделение не имеет места, $S = 0$, можно провести разделение добавлением соответствующего кол-ва 3-го компонента. С. Френкель

10667. **Определения коэффициентов диффузии в жидкой фазе с помощью усовершенствованной кюветы с диафрагмой. Льюис** (Some determinations of liquid-phase diffusion coefficients by means of an improved diaphragm cell. Lewis J. B.), J. Appl. Chem., 1955, 5, № 5, 228—237 (англ.)

Описана усовершенствованная кювета с пористой диафрагмой для измерения коэф. диффузии D в жидких 2-компонентных системах. Жидкость в обеих частях кюветы равномерно перемешивается с помощью магнитных мешалок. Отмечено существование некоторой крит. скорости перемешивания V_k, ниже которой константа кюветы K фактически не является постоянной величиной. Неопределенность значений K объясняется наличием с обеих сторон пористой перегородки ламинарного слоя жидкости, толщина которого входит в эффективную длину диффузионного пути. Этот слой становится тем тоньше, чем быстрее осуществляется перемешивание, и при скоростях $\geqslant V_k$ его существованием можно пренебречь. Приведены результаты измерений при 20° интегральных D для р-ров ацетона, уксусной к-ты, бензойной к-ты и уранилнитрата в воде и ряде органич. р-рителей и взаимных D для систем воды с анилином, этилацетатом, фурфуральдегидом и изобутанолом. С. Френкель

10668. **Определение коэффициентов диффузии в жидких металлах с помощью температурного градиента зонной плавки. Уэрник** (Determination of diffusivities in liquid metals by means of temperature-gradient zone melting. Wernick J. H.), J. Chem. Phys., 1956, 25, № 1, 47—49 (англ.)

Предложен новый метод измерения коэф. диффузии, состоящий в прохождении тонкой расплавленной зоны легкоплавкого элемента A через твердое кристаллич. тело B под влиянием температурного градиента. При этом создается концентрационный градиент, вследствие чего возникает поток элемента B в более холодную часть зоны и выделение его на холодных поверхностях, а также обратный поток элемента A. Такой процесс растворения приводит к движению расплавленной зоны в направлении более высокой т-ры. Скорость движения зоны является непосредственной мерой диффузии. В качестве движущей силы диффузии для идеальных р-ров рассмотрен концентрационный градиент, в случае же реальных р-ров следует рассматривать градиенты свободной энергии или активности. Найденные коэф. диффузии $D \cdot 10^{-5}$ (*см²/сек*) для систем Ge—Al, Si—Al и Ge—Au соответственно равны 9.2 (630°) и 17,1 (666°), 4,0 (667°) и 8,7 (697°) и 5,1 (529°) и 7,8 (563°). Н. Рябцев

10669. **Формулы для диэлектрических постоянных смесей. Рейнолдс, Хаф** (Formulae for dielectric constant of mixtures. Reynolds J. A., Hough J. M.), Proc. Phys. Soc., 1957, B70, № 8, 769—775 (англ.)

Общая теория диэлектрич. постоянных смесей в случае бинарных р-ров приводит к ур-ниям $\varepsilon = \varepsilon_2 + (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)\,\delta_1 f_1$ (1) или $(\varepsilon - \varepsilon_1)\,\delta_1 f_1 + (\varepsilon - \varepsilon_2)\delta_2 f_2 = 0$ (2), где ε_1, ε_2 и ε — диэлектрич. постоянные 1-го, 2-го компонентов и смеси, δ_i — объемная доля и $f_i = \overline{E}_i / \overline{E}$ ($\overline{E}$ — средняя напряженность поля в смеси, $\overline{E}_i$ — то же для i-го компонента). Ур-ние (1) соответствует дисперсиям, а ур-ние (2) — статистич. смесям, когда размеры частиц обоих сортов примерно одинаковы. Трудность практич. применения этих ф-л обусловлена неопределенностью f_i и невозможностью рассчитать их в общем виде, поэтому задача сводится к выбору подходящих приближений для f_i. Показано, что все существующие ф-лы для ε «статистич. смесей» представляют собой частные случаи ур-ния (2). В случае дисперсий расчеты f_i произведены для эллипсоидальных частиц, взвешенных в гомог. среде с диэлектрич. постоянной ε^*. Для реальных систем предложено 3 метода приближенного описания дисперсионной среды, основанных на подходящем выборе ε^*. В заключение показано, что ф-ла для ε, предложенная Лихтенеккером (Lichtenecker K., Rother K., Phys. Z., 1931, 32, 255), не удовлетворяет общим ур-ниям (1) или (2) и, очевидно, выведена на неверной теоретич. основе. С. Френкель

10670. **Магнито-оптические константы ионов в водных растворах. Сиварамакришнан** (Magneto-optic constants of ions in aqueous solutions. Sivaramakrishnan V.), J. Indian Inst. Sci., 1957, AB39, № 2, A108—A112 (англ.)

Измерены магнито-оптич. вращение при λ 5461A и оптич. дисперсия ряда к-т и их солей при различных конц-иях c. По этим данным рассчитаны уд. константы Верде [V], мол. магнитная вращаемость [Ω], оптич. дисперсность и фактор магнито-оптич. аномалии (методы измерений и расчета см. РЖХим, 1955, 28314). Результаты показывают, что все перечисленные константы существенно зависят от c, т. е. внут-

ренняя магнито-оптич. поляризуемость ионов зависит от c. При экстраполяции значений $[V]$ и $[\Omega]$ к $c = 0$ наблюдается их увеличение в следующих ионных рядах: $Cl^- < Br^- < J^-$; $NO_3^- < ClO_4^- < SO_4^{2-} < PO_4^{3-}$; $Li^+ < Na^+ < K^+ < NH_4^+$; $Ca^{2+} < Sr^{2+} < Ba^{2+}$.

С. Френкель

10671. Электрохимическое изучение системы этиленгликоль — уксусная кислота. Венкатесан, Сурьянараяна (Electrochemical study of ethylene glycol-acetic acid system. Venkatesan V. K., Suryanarayana C. V.), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, 30, № 1, 97—100 (англ.)

Измерены диэлектрич. постоянная, мол. поляризация, уд. и эквивалентная электропроводности, плотность, вязкость, объем смешения, показатель преломления и мол. рефракция смесей безводн. уксусной к-ты (I) и этиленгликоля (II) во всем интервале конц-ий. Полученные результаты авторы объясняют взаимодействием диполей I и II при больших конц-иях I вплоть до $c_I = 60$ мол.%; при этом в интервале c_I от 60 до 30 мол.% наблюдается распад ассоциатов I, при меньших значениях c_I — их слабая диссоциация.

А. Городецкая

10672. Метод определения константы диссоциации в случае молекул в возбужденном состоянии. Ито (A method of evaluating the dissociation constant in the excited state of a molecule. Itoh Reikiti), J. Phys. Soc. Japan, 1957, 12, № 7, 829 (англ.)

Если молекула как в основном, так и в возбужденном состоянии способна к отщеплению протона, константа диссоциации этой молекулы в возбужденном состоянии pK_e может быть определена из pK_g для основного состояния и разности положений максимумов поглощения в кислой и щел. областях $\Delta\tilde{\nu}$ (ν — волновое число) по ф-ле $-2{,}303\ RT\,(pK_e - pK_g) = hc\Delta\tilde{\nu}$. Эта ф-ла с удовлетворительным результатом проверена для β-нафтола.

С. Френкель

10673. Коэффициенты активности высокозарядных электролитов. Триэтилендиаминплатеперхлорат и триэтилендиаминкобальтихлорид. Брубейкер (Activity coefficients of electrolytes of high charge: tris-(ethylenediamine)-platinum-(IV) perchlorate and tris-(ethylenediamine)-cobalt (III) chloride. Brubaker C. H., Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 16, 4274—4275 (англ.)

Изопиестическим сравнением с р-рами KCl при 25° (РЖХим, 1957, 44149) определены осмотич. коэф. водн. р-ров (φ) $Pt(NH_2C_2H_4NH_2)_3(ClO_4)_4$ (I) и $Co(NH_2C_2H_4NH_2)_3Cl_3$ (II) для расчета коэф. активности ($\gamma\pm$). Определены конц-ии насыщ. водн. р-ров I 0,2229 M и II 1,110 M. Установлено, что увеличение конц-ии с 0,01 M до насыщ. сопровождается понижением $\gamma\pm$ и φ для р-ров I соответственно 0,502—0,227 и 0,8463—0,6785, для р-ров II 0,508—0,0659 и 0,7993—0,4833. Из полученных результатов следует, что I является типичным 1—4-электролитом, более сильным, чем ранее изученный $K_4Mo(CN)_8$, а II не ведет себя, как 1—3-электролит. Неполная диссоциация II подтверждается результатами кондуктометрич. измерений (Lorenz L., Rosen I., Z. anorgan. und allgem. Chem., 1916, 96, 81).

Б. Каплан

10674. Влияние кислотности среды на структуру азотной кислоты. Минц, Кенцкий, Осецкий (Influence of medium acidity on the structure of nitric acid. Minc S., Kęcki Z., Osiecki S.), Bull. Acad. polon. sci., 1957, Cl. 3, 5, № 3, 343—349, XXVII (англ.; рез. русск.)

Исследованы спектры комб. расс. и изучены кривые катодной поляризации водн. р-ров HNO_3 в смеси с H_2SO_4, $HClO_4$ и CH_3COOH. Рост кислотности среды (КС) при той же конц-ии HNO_3 сопровождается увеличением относительного квантового выхода рамановской линии ε-1300 $см^{-1}$ и сдвигом границы катодной поляризации в сторону большей плотности тока. Спектральные данные указывают на уменьшение полярности связей N—O в NO_2 с ростом КС, а электрохимические — на увеличение полярности связи между группами NO_2 и OH (РЖХим, 1954, 35698; 1955, 5356). Авторы считают, что нитрующим фактором в водн. и уксуснокислых р-рах HNO_3 являются недиссоциированные молекулы HNO_3.

Б. Каплан

10675. Растворы серы в олеуме. Часть I. Резонанс электронных спинов растворов серы в олеуме. Инграм, Саймонс. Часть II. Спектры поглощения в видимом и ультрафиолетовом свете. Саймонс (Solutions of sulphur in oleum. Part I. Electron-spin resonance of solutions of sulphur in oleum. Ingram D. J. E., Symons M. C. R. Part II. Visible and ultraviolet absorption spectra. Symons M. C. R.), J. Chem. Soc., 1957, June, 2437—2439; 2440—2444 (англ.)

I. Голубые р-ры серы в конц. олеуме, будучи диамагнитными при обычных измерениях магнитной проницаемости, характеризуются сильным электронным парамагнитным резонансным поглощением и вследствие этого содержат небольшое кол-во компонентов с неспаренными электронами. При 90° K кривая поглощения имеет острый пик с гиромагнитным отношением $g = 2{,}018$ и «плечо» с $g = 2{,}003$. Измерения при двух различных длинах волн λ показывают, что эта асимметрия обусловлена изменением g и не свидетельствует о тонкой или сверхтонкой структуре. При добавлении к р-ру водн. H_2SO_4 интенсивность этой линии ослабевает, и появляется новая линия поглощения, для которой g пика и плеча равны соответственно 2,025 и 2,032. Эта линия предшествует выпадению из р-ра твердой серы и обусловлена теми же радикалами, что и полимерные радикалы в жидкой сере, характеризующиеся $g = 2{,}024$.

II. Свежеприготовленные голубые р-ры серы в конц. олеуме характеризуются полосами поглощения с максимумами при λ равной 5900 и 3350 A; при стоянии второй максимум медленно возрастает за счет первого; через несколько дней р-р становится бесцветным, подогреванием до 50° голубая окраска восстанавливается. Спектр поглощения такого «регенерированного» р-ра аналогичен исходному; при стоянии р-р вновь бледнеет; этот цикл может быть повторен многократно. По-видимому, эти изменения обусловлены наличием обратимого равновесия между мономерной и полимерной полутораокисью серы (S_2O_3), которое с ростом т-ры сдвигается в сторону мономера. По мнению авторов, кроме S_2O_3, парамагнитный резонанс может быть обусловлен радикалами SO_4, SO или HS^+, однако, поскольку именно переход между e- и e_g-уровнями в молекуле S_2O_3 дает линию 5900 A, наиболее вероятным источником парамагнетизма является S_2O_3, при полимеризации, носящей характер головы к хвосту, происходит симметризация электронов, парамагнетизм исчезает. Возможно, что полимеризация S_2O_3 протекает по радикальному механизму, и тогда цепочки являются бирадикалами и сами обусловливают резонансное поглощение.

С. Френкель

10676. Состояние Mo(6+) в соляной кислоте. Ньюман, Кук (Species of molybdenum (VI) in hydrochloric acid. Neumann H. M., Cook Nancy C.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 12, 3026—3030 (англ.)

Исследованы УФ-спектры поглощения р-ров MoO_2Cl_2, $MoO(OH)_2Cl_2$, $Mo(OH)Cl_3 \cdot 7H_2O$, $KMoO_2Cl_3 \cdot H_2O$ и $M_2MoO_2Cl_4 \cdot 2H_2O$, где M K или NH_4, в эфире и в HCl. В эфирном р-ре все соединения имеют максимумы поглощения при 226 $м\mu$; коэф. погашения зависит

от отношения z = Cl/Mo. Спектры соединений с одним и тем же z сходны; при $z = 3$ и $z = 4$ наблюдаются вторые максимумы соответственно при 290 и 310 *мμ*. Спектр эфирных вытяжек из р-ров Mo(6+) в 3—9 *M* HCl аналогичен случаю $z = 2$. Спектры Mo(6+) в 1—12 *M* HCl зависят от конц-ии HCl (c). Рассчитано относительное содержание Mo(6+). Найдено, что с ростом c от 0,99 до 5,98 *M* $z = 2$ увеличивается от 20 до 93% при $c = 11,72$ *M* — падает до 52%; $z = 3$ растет от 1 до 48% при увеличении c от 5,98 до 11,72 *M*. Соединения с $z > 3$ не обнаружены. По мнению авторов, только соединения с $z = 2$ экстрагируются эфиром и связываются анионитами. И. Рысс

10677. **Изучение экстракции растворителями. Часть I. Азотная кислота в «дибутилкарбитоле». Так** (Solvent extraction studies. Part I. Nitric acid species in «dibutylcarbitol» (diethylene glycol dibutyl ether). Tuck D. G.), J. Chem. Soc., 1957, July, 3202—3206 (англ.)

Исследована экстракция HNO_3 (I) из водн. р-ра дибутилкарбитола (II) в темноте, при комнатной т-ре, с помощью измерения изменения объема фаз после экстракции, содержания к-ты в условиях равновесия, плотности и ИК-спектров в неводн. фазе. Установлено, что в II экстрагируется моногидрат: $HNO_3 \cdot H_2O$. Коэф. экстракции возрастает от 0,029 до ~ 0,546 при увеличении равновесной конц-ии I в водн. фазе от 0,48 до 4,24 *M*; при больших конц-иях (до 7,27 *M*) — он постоянен. Увеличение плотности неводн. фазы происходит согласно ф-ле $d = 0,885 + 0,0388\ c$, где c — мол. конц-ия I. Растворимость I в II объясняется образованием водородных связей, что подтверждается ИК-спектрами, при этом образуется комплекс состава: 22% I, 6,3% H_2O, 71,7% II. При равновесной конц-ии I в II > ~ 3 *M* наблюдается дополнительное присоединение $HNO_3 \cdot H_2O$ к вторичным эфирным кислородам II в комплексе. В. Кушнер

10678. **Равновесие трибромид-иона в водной уксусной кислоте. Накагава, Андрюс, Кифер** (The tribromide equilibrium in aqueous acetic acid. Nakagawa T. W., Andrews L. J., Keefer R. M.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 7, 1007—1009 (англ.)

Константы равновесия [K] р-ции $Br^- + Br_2 \rightleftarrows Br_3^-$ определены спектрофотометрически (по поглощению в области 340—370 *мμ*) при различных конц-иях CH_3COOH (I) (c, в об.%). Источником Br^- служили HBr (II) или NaBr (III). Рост K с увеличением c выражен общей для II и III кривой при $c \leqslant 90°$, что согласуется с одинаковым действием I и II на бромирование мезитилена; рост K объяснен ослаблением силы р-рителя как основания (по Льюису) и вызванным вследствие этого уменьшением связывания Br_2. При $c > 90$ взаимодействие II и III с Br_2 ослабляется и K падает, особенно сильно для III. В этой области c в основном происходит взаимодействие между ионными парами; как следует из спектров, даже в безводн. I трибромид сохраняет ионный характер. При $c = 75$ величины K при 2,0 ± 0,2° и 25 ± 0,2° соответственно равны 100 и 54,3 *л/моль*, $\Delta H°$ р-ции равна −3,4 *ккал/моль*. И. Рысс

10679. **Разложение сернистого карбонила в водных растворах. Баньяи** (A karbonilszulfid bomlása vizes oldatokban. Bányai Barna), Hidrol. közlöny, 1957, 37, № 1, 74—76 (венг.; рез. русск., нем.)

Получен насыщ. р-р сернистого карбонила (сероокись углерода) (I) (200 *мг/л*) пропусканием COS в дистил. воду. Установлено, что при 0° в течение 8 час. р-р I не разлагается с выделением H_2S; с ростом т-ры 10—50° скорость разложения возрастает. Отмечено ускорение разложения р-ра I в присутствии щелочи, при этом для полного разложения необходимо 1 час. Из резюме автора

10680. **Замечания о гидролизе хлорциана. Листер** (Some observations on the hydrolysis of cyanogen chloride. Lister M. W.), Canad. J. Chem., 1957, 35, № 7, 736—739 (англ.)

Гидролиз растворенного в воде ClCN (I) является р-цией 1-го порядка; константа скорости при 50° равна 0,028 часа$^{-1}$, энергия активации 20,5 *ккал/моль*. Растворимость I при 30° падает при введении NaCl; в 0, 1,01, 2,03 и 3,00 *M* NaCl она соответственно равна 0,94, 0,74, 0,53 и 0,49 *M*; примерно в том же отношении уменьшается скорость гидролиза I в присутствии NaCl. По мнению автора, наблюдаемые явления объясняются связыванием воды (~10 молекул на 2 иона). Отмечено, что гидролиз I катализируется HCl. И. Рысс

10681. **Гидролиз соединений четырехвалентного плутония. Рабидо** (The hydrolysis of plutonium (IV). Rabideau Sherman W.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 14, 3675—3677 (англ.)

Путем измерения окислительно-восстановительного потенциала ионной пары $Pu^{3+} - Pu^{4+}$ с помощью н. в. э. в смешанном р-рителе $LiClO_4$-$HClO_4$ при ионной силе р-ра 2,0, различных pH и т-рах (14,88, 25,00 и 34,35°) определена константа равновесия р-ции гидролиза $Pu^{4+} + H_2O \rightleftarrows PuOH^{3+} + H^+$. Энергия активации р-ции равна 7,3±0,5 *ккал/моль*, а соответствующая величина ΔF при 25° 1,73±0,01 *ккал/моль*. Для обратной р-ции $Pu^{3+} + H^+ \rightleftarrows Pu^{4+} + {}^1/_2H_2$ в 2 *M* $HClO_4$ энергия активации равна 13,3±0,5 *ккал/моль*. Значение окислительно-восстановительного потенциала не меняется при замене $LiClO_4$ на $NaClO_4$, по-видимому, потому, что при определении отношения коэф. активности в р-ре основную роль играют ионы ClO_4^-. В. Кушнер

10682. **Гидролиз растворов сернокислого индия. Гурович Н. А., Чижиков Д. М., Денисова Г. М.**, Тр. Ин-та металлургии. АН СССР, 1957, вып. 2, 78—86

pH полного осаждения индия NaOH из сернокислых р-ров при 25, 45 и 65° равны 4,85, 4,79 и 4,67. При 25° гидролиз происходит по ур-нию $In^{3+} + H_2O \rightleftarrows InOH^{2+} + H^+$ с образованием основной соли состава $In_2O(SO_4)_2 \cdot nH_2O$, а при 45 и 65° по ур-нию $In^{3+} + 3H_2O \rightleftarrows In(OH)_3 + 3H^+$, константы гидролиза равны соответственно $6,064 \cdot 10^{-5}$ (25°, In^{3+} в р-ре 1,19 *г/л*) и $5,376 \cdot 10^{-8}$ (65°, In^{3+} 0,71 *г/л*). Присутствие в р-ре ионов Cd^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}, As^{3+} и Al^{3+} не сдвигает pH осаждения индия; только $(AsO_4)^{3-}$ снижает pH осаждения на 2—3 ед. вследствие образования осадка состава $In_2O_3 \cdot 3InAsO_4 \cdot xH_2O$. С. Дракин

10683. **Гидролиз фторида тория в солевых расплавах. Смирнов М. В., Илющенко Н. Г.**, Изв. вост. фил. АН СССР, 1957, № 4-5, 114—118

При внесении $ThF_4 \cdot 1,57\ H_2O$ (I) в избыток эквимолярного сплава KCl и NaCl происходит гидролиз I, приводящий к образованию ионов OH^-; эти ионы разряжаются на угольном аноде легче, чем ионы Cl^-. $ThOF_2$ нерастворим в расплавленных KCl и NaCl. И. Рысс

10684. **Термодинамическое поведение растворов расплавленных солей. Криоскопическое изучение. Дусе** (Thermodynamic behaviour of solutions in fused salts. Cryometric study. Doucet Y.), Proc. Meet. Internat. Comm. Electrochem. Thermodyn. and Kinet., 1954, London, 1955, 492—505. Discuss., 505—506 (англ.)

Исследованы расплавы $KNO_3 - AgNO_3$, $BaCl_2 - KNO_3$, $AgNO_3$ — (KCl, LiCl или KBr) и $LiNO_3 - KCl$ криоскопич. методом. Т-ра расплавов измерялась Pt-PtRh-термопарой с точностью 0,02°. К полностью диссоциированным (идеальным) р-рам применимо ур-ние $\lg N_1 = (L/R)\,(1/T_0 - 1/T) + (\Delta C/2R)\,[(T_0 - T)^2/T_0T]$ (зависимость понижения т-ры замерзания от конц-ии

растворенного в-ва), где T_0, T — т-ры плавления в °K, ΔC — разность между мол. теплоемкостями твердого в-ва и жидкости в точке затвердевания, L — мол. теплота плавления, N_1 — мол. доля растворенного в-ва. Примером идеальных р-ров является система $AgNO_3$—KNO_3. Для системы $BaCl_2$—KNO_3 наблюдаются положительные отклонения, которые объясняются частичной диссоциацией $BaCl_2$. Для систем $AgNO_3$—(KCl, LiCl или KBr) отмечены отрицательные отклонения, обусловленные обменными р-циями. Б. Лепинских

10685. Произведение растворимости гидроокиси железа (3+). Бидерман, Шиндлер (On the solubility product of precipitated iron (III) hydroxide. Biedermann George, Schindler Paul), Acta chem. scand., 1957, 11, № 4, 731—740 (англ.)

Потенциометрически измерены pH и p Fe р-ров при $[ClO_4^-] = 3$ *M*, находящихся в контакте с осажденной гидроокисью Fe(3+), при 25±0,1°; равновесие $Fe^{3+} + 2H_2O \rightleftarrows FeOOH$ (тв.) + $3H^+$ устанавливается через ∼200 час., $\lg K = -3{,}96 \pm 0{,}10$. Из этой величины и найденного в тех же условиях $\lg k_{H_2O} = -14{,}22 \pm 0{,}10$ вычислено, что для равновесия FeOOH (тв) + $H_2O \rightleftarrows Fe^{3+} + 3\,OH^-$ величина $\lg([Fe^{3+}][OH^-]^3) = -38{,}7 \pm 0{,}2$. Обсуждены условия образования пересыщ. р-ров гидроокиси железа. И. Рысс

10686 К. Молекулярная теория растворов. Пригожин (The molecular theory of solutions. Prigogine Ilya. Amsterdam, North-Holl. Publ. Co., 1957, XX, 448 pp., ill., 96 sh.) (англ.)

10687 Д. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. Самойлов О. Я. Автореф. дисс. докт. хим. н., Ин-т общ. и неорган. химии. АН СССР, М., 1957

См. также: Растворимость 10559, 10564, 10570, 10801. Термохимия 10537. Диффузия 10487, 10495, 10518. Структура и исслед. состава веществ в р-рах 10320, 10341, 10350, 10356, 10572, 10573, 10580, 10653. Растворы электролитов 10688—10690. Кислотно-основные равновесия 10796. Твердые р-ры 10471, 10478, 10561, 10779

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Редакторы *О. А. Есин, В. В. Лосев*

10688. Электропроводность электролитов в сильных электрических полях. Граничный эффект. Более высокие концентрации. Фукс, Теш (Elektrische Leitfähigkeit in Elektrolyten bei hohen Feldstärken. Grenzeffekt. Höhere Konzentrationen. Fucks Wilhelm, Tesch Klaus), Z. Phys., 1957, 148, № 1, 53—60 (нем.)

Исследовалось влияние сильного электрич. поля (*E*) на эквивалентную электропроводность (Λ) водн. р-ров $MgSO_4$ ($2{,}2 \cdot 10^{-4}$—$5 \cdot 10^{-3}$ *M*) путем осциллографич. регистрации прямоугольных импульсов напряжения, подававшихся одновременно на испытуемый и эталонный (NaCl) электролиты. При конц-ии $c = 2{,}2 \cdot 10^{-4}$ *M* Λ возрастала с ростом *E* (5—6%) до некоторого предела (граничный эффект Вина). При $c > 2{,}2 \cdot 10^{-4}$ *M* Λ монотонно, но не линейно возрастает с *E*. При малых *c* эксперим. данные согласуются с теорией Вильсона, при более высоких *c* — с теорией Фалькенхагена — Кельбга (РЖХим, 1955, 5337, 25860). В. Юрьев

10689. Электропроводность и константы диссоциации триоксиглутаровой кислоты. Григорьева В. В., Укр. хим. ж., 1957, 23, № 3, 306—309

Измерена электропроводность р-ров 0,0625—0,0010 *M* кислого ксилотриоксиглутаровокислого Na (I) и 1,0—0,01 *M* ксилотриоксиглутаровой к-ты (II). Из полученных данных вычислена 1-я константа диссоциации II при 25° $K_1 = 5{,}1 \cdot 10^{-4}$; 2-я константа диссоциации II $K_2 = 3{,}0 \cdot 10^{-5}$ вычислена на основании измерения pH р-ров 0,0250—0,0010 *M* I. Приведены результаты электрометрич. титрования 0,025 *M* II р-ром 0,1 н. NaOH. А. Чемоданов

10690. Числа переноса кадмиевой и медной солей сульфаминовой кислоты. Чогилл, Гёц (Transference numbers of cadmium and copper sulfamates. Choguill Harold S., Goetz Lavern), Trans. Kansas Acad. Sci., 1957, 60, № 1, 78—81 (англ.)

Методом Гитторфа измерены числа переноса в 0,050, 0,100, 0,200 и 0,400 *M* $Cd(NH_2SO_3)_2$ (I) и $Cu(NH_2SO_3)_2$ (II). Для иона $NH_2SO_3^-$ числа переноса равны соответственно: 0,460, 0,530, 0,515, 0,740 для I и 0,508, 0,549, 0,562, 0,986 для II (без учета переноса воды ионами). Высказано предположение об образовании в конц. р-рах комплексных анионов $Cu(NH_2SO_3)_4^{2-}$. А. Чемоданов

10691. Электропроводность льда. Брэдли (The electrical conductivity of ice. Bradley R. S.), Trans. Faraday Soc., 1957, 53, № 5, 687—691 (англ.)

В интервале т-р от 0° до −25° ранее описанным методом (РЖХим, 1957, 22481) с применением Pt-электродов, покрытых Pd-фольгой, и постоянного тока измерена электропроводность (Э) льда, предварительно обезгаженного и лишенного трещин. Истинные значения уд. Э ϰ найдены экстраполяцией к нулевому времени значений ϰ, измеренных через определенные промежутки времени после включения тока. Опытные данные в области т-р от −25 до −6° описываются ур-нием $\varkappa = 23{,}4 \exp(-12\,300/RT)$ *ом*$^{-1}$*см*$^{-1}$; при более высоких т-рах ϰ возрастает с ростом т-ры быстрее, чем соответствует этому ур-нию. Полученные данные обсуждены с использованием современных теорий протонной Э воды и теории Э полупроводников. Н. Хомутов

10692. Плотность и электропроводность системы KCl—$ZnCl_2$. Дьюк, Флеминг (Density and electrical conductance in the system KCl—$ZnCl_2$. Duke Frederick R., Fleming Richard A.), J. Electrochem. Soc., 1957, 104, № 4, 251—254 (англ.)

Изучение системы KCl—$ZnCl_2$ при 450—650° подтвердило, что свойства ее расплавов отражают наличие хим. соединения $ZnCl_2 \cdot 2\,KCl$ (I), существующего в твердом состоянии. Изотермы плотность — состав слегка отклоняются от прямых в положительном направлении при низких конц-иях KCl и в отрицательном при малых содержаниях $ZnCl_2$. Отрицательные отклонения изотермы эквивалентной электропроводности Λ максимальны при 0,71 мол. доли KCl, что близко к составу I. Теплота активации электропроводности сначала изменяется незначительно от чистого KCl до расплава, содержащего 0,3 мол. доли KCl, а затем резко возрастает при переходе к чистому $ZnCl_2$. Такой ход изотерм обусловлен преимущественно катионной проводимостью расплавов, бедных $ZnCl_2$, и анионной проводимостью расплавов, богатых $ZnCl_2$. Б. Марков

10693. Хлорсеребряный электрод в муравьиной и уксусной кислотах. Мукхерджи (The silver—silver chloride electrode in formic and acetic acids as solvents. Mukherjee L. M.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 15, 4040—4041 (англ.)

Измерена разность потенциалов в цепи: $Pt(H_2)|HCl + CH_3COOH$ (или HCOOH), AgCl|Ag, в зависимости от конц-ии HCl (0,00033—0,0169 *M*). Экстраполяцией найдены значения нормального потенциала E_0 хлорсеребряного электрода: −0,11995*в* (в HCOOH) и −0,61800*в* (в CH_3COOH). Большое различие в величине E_0 в указанных р-рителях объяснено различием

в величине диэлектрич. постоянных и автопротолитич. констант этих к-т. Ю. Плесков

10694. Исследование потенциалов теллурового электрода в растворах соединений четырехвалентного теллура. **Яковлева В. С., Андреев Э. А.**, Уч. зап. Ленингр. гос. пед. ин-та им. А. И. Герцена, 1957, 140, 80

Рассчитан стандартный потенциал системы Te/Te^{4+} в 2,5 н. HCl (~0,625 *в*). Показано, что равновесные потенциалы *E* поли- и монокристаллич. Te-электродов в р-рах H_2TeCl_6 (0,725—5,1 · 10^{-4} *M*) + 2,57 *M* HCl равны соответственно 0,572 и 0,519 *в*. В присутствии воздуха *E* неустойчив, в атмосфере чистого N_2 *E* устанавливается за 2 часа. А. Чемоданов

10695. Исследование окисно-молибденового электрода. **Бардин В. В.**, Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, 1957, вып. 40, 44—52

Установлена линейная зависимость потенциалов *E* окисно-молибденовых электродов в р-рах $K_2Cr_2O_7$ (I) от pH (в пределах pH 1,5—5,5): dE/dpH ≈ 60 *мв* и от конц-ии *c* I выше некоторого предела *c* (при pH 4,0 $c = 5 \cdot 10^{-5}$ н.). Выведено приближенное ур-ние для *E* (при pH 3,5—5,5): $E = E_0 + 0{,}06 \lg[Cr(6+)][H^+]^2$. Высказано предположение, что на *E* большое влияние оказывает окисление I низших окислов Mo. Показана применимость окисно-молибденового электрода в качестве индикаторного при р-ции осаждения с I. А. Чемоданов

10696. Влияние содержания водорода на сопротивление и на потенциал в системах палладий — водород — кислота. **Хор, Шулдинер** (Effects of hydrogen content on the resistance and the potential in the palladium — hydrogen — acid system. **Hoare James P., Schuldiner Sigmund**), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 4, 399—402 (англ.)

В продолжение работы авторов (РЖХим, 1957, 18718, 18719) измерялись потенциалы *E* Pd-электрода в 2 н. H_2SO_4 до и после катодной поляризации и содержание в нем растворенного водорода (по величине сопротивления (C), по кол-ву прошедшего электричества, а также восстановлением ионов Ce^{4+} растворенным в Pd водородом). Величины *E* в разомкнутой цепи (по отношению к водородному электроду в том же р-ре) составляют 0,0495±0,0005*в* для α-фазы, 0,00*в* для β-фазы и 0,05 *в* для смешанных сплавов с атомным соотношением H : Pd 0,025—0,36. Не содержащий водорода чистый Pd, помещенный в р-р к-ты, насыщенный H_2, адсорбирует последний до достижения соотношения H : Pd = 0,025. Сплавы Pd-H при H : Pd > 0,36 самопроизвольно теряют водород в р-ре, не содержащем окислителя, без уменьшения относительного C, в то время как при возрастании содержания H в сплаве до соотношения H : Pd = 0,36 наблюдается линейное возрастание C. Этот факт авторы объясняют необратимостью процессов расширения решетки Pd при растворении в нем водорода и спада расширенной решетки при удалении водорода. Н. Хомутов

10697. Потенциалы меди, сурьмы, висмута и свинца в азотнокислых растворах. **Теньковцев В. В.**, Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 7, 1090—1093

В связи с изучением восстановления ионов Cu, Sb и Bi на металлич. Pb исследовалась зависимость потенциала φ этих металлов от конц-ии одноименных ионов в р-ре. Линейная зависимость (φ, lg*C*) в 1 н.HNO_3 соблюдается только при высоких конц-иях *C* ионов металлов: для Pb и Cu 10^{-2} н., для Sb и Bi 10^{-3} н. В нейтр. р-ре (0,1 н. KNO_3) при конц-иях ионов металла < $5 \cdot 10^{-3}$ н. для Pb и $1 \cdot 10^{-3}$ н. Cu φ резко сдвигаются в отрицательную сторону и перестают зависеть от *C*, что объяснено образованием соответствующих основных солей или гидроокисей. С повышением конц-ии HNO_3 от $1 \cdot 10^{-3}$ до 3,0 н. φ Cu, Pb и Bi сдвигаются в отрицательную сторону, а φ Sb — в положительную. И. Киселева

10698. Электроды сравнения для измерения pH при повышенных температурах. **Штрафельда, Полей** (Referentní elektrody pro měření pH za vyšších teplot. **Stráfelda František, Polej Bohumil**), Chem. průmysl, 1957, 7, № 5, 240—243 (чешск.; рез. русск., англ.)

Исследованы процесс установления потенциала электродов сравнения (ЭС) Ag | AgCl, 0,1 н. HCl (I) и каломельного, явления температурного гистерезиса. Показано, что в интервале 40—90° температурный коэф. элемента, образованного из находящихся при одинаковой т-ре I (служащего внутренним ЭС в стеклянном электроде) и каломельного электрода (насыщ. или 3,5 н.), мал (соответственно 0,1—0,2 *мв/град* и −0,1—0,2 *мв/град*), но гистерезис значителен. Для измерения pH р-ров, т-ра которых изменяется, рекомендуется поддерживать ЭС при комнатной т-ре. А. Ч.

10699. Электрохимия металлических монокристаллов. I. Активационное перенапряжение на серебре и меди. **Пьонтелли, Поли, Паганини** (Electrochemistry of metallic single crystals. I. Exchange overvoltages on silver and copper. **Piontelli R., Poli G., Paganini L.**), Nuovo cimento, 1957, 5, № 4, 1018—1019 (англ.)

Прецизионными методами измерено перенапряжение катодного (η_k) и анодного (η_a) процессов при кратковременной (до 1 сек.) и стационарной поляризации отдельных граней монокристаллов Ag в 1 *M* $AgClO_4$ (I); (0,25 *M* AgCN + 0,5 *M* KCN) (II) и (0,25 *M* AgCNS + 2,25 *M* KCNS) (III); Cu в 0,5 *M* $CuSO_4$ и $Cu(ClO_4)_2$ при интенсивном перемешивании р-ра. Эффект различия граней в I не проявляется, в II и III η_k и η_a ниже на грани (111), чем на (100), причем наблюдаются начальные максимумы η_a. У Cu η_k и η_a ниже на (111). Структура катодного осадка может как соответствовать (Ag в II), так и не соответствовать (Ag в III) структуре грани. И. Зайденман

10700. Об электрохимическом ряде металлов в эвтектическом расплаве NaF—KF. **Грётхейм** (On the electrochemical series of metals in the eutectic melt of sodium- and potassium-fluorides. **Grjotheim Kai**), Z. phys. Chem. (BRD), 1957, 11, № 3-4, 150—164 (англ.)

Исследованы э.д.с. концентрационных цепей и элементов Якоби — Даниеля, составленных из расплавленных фторидов. Конц. цепи исследованы при 810—830° для NiF_2, MnF_2 и CrF_3, растворенных в эвтектике NaF—KF. Эксперим. величины хорошо согласуются с вычисленными по ф-ле Нернста. В цепях Якоби — Даниеля одним полуэлементом служил Ni, погруженный в расплав NaF-KF-NiF_2, а другим Cr, Mn, Al, Fe, Co, Cu и Ag, помещенные в эвтектику, в которой растворены соответствующие фториды. Кроме того, измерены э.д.с. элементов Якоби — Даниеля, в которых осуществлены комбинации Mn—Cr и Al—Cr. Опыты проводились в атмосфере Ar или N_2 при 850°. Жидкостный потенциал на границе двух расплавленных электролитов считался равным нулю. Принимая электродный потенциал Ni за нуль, автор получил следующие величины электродных потенциалов: Al(3+) −1,5; Mn(2+) −1,04; Cr(3+) −0,70; Fe(3+) −0,12; Co(2+) −0,07; Ni(2+) 0; Cu(1+) 0,48; Ag(1+) 0,64 *в*. Полученные величины сравнены с электродными потенциалами тех же металлов в водн. р-рах и в расплавленных хлоридах. Ю. Делимарский

10701. Анодная поляризация в расплавах силикатов. **Дезидерьев Г. П., Березина С. И.**, Изв. Казанск. фил. АН СССР. Сер. хим. н., 1957, вып. 3, 37—39

Анодная поляризация при электролизе расплавленных силикатов Na измерялась в Pt-сосуде при 1100—1150°. Катодом и анодом служила Pt, а электродом сравнения — Ni, который поляризовался катодно (2 $a/дм^2$) с помощью дополнительного Pt-анода. Потенциалы определялись компенсационным методом в момент выключения поляризующего тока. Как и в водн. р-рах (РЖХим, 1956, 19896), анодная поляризация увеличивалась с ростом модуля (SiO_2/Na_2O). Благодаря разряду кремнекислородных анионов анолит обогащается SiO_2 и его сопротивление повышается. Это подтверждено сравнительным анализом анолита и среднего слоя, а также фактом свечения и оплавления анода. О. Есин

10702. К вопросу об исследовании взаимодействия металлов с кислородом методом измерения контактной разности потенциалов. Бурштейн (Au sujet de l'interaction des métaux et DF l'oxygène étudiée a l'aide des potentiels volta. Bourstein R.), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1957, 54, № 6, 500 (франц.)

Отмечается, что полученные в работе автора (РЖХим, 1957, 50792) результаты по измерению контактной разности потенциалов системы металл/металл/адсорбированный кислород (АК) нельзя рассматривать как относящиеся к системе металл/полупроводник/АК, так как уменьшение работы выхода электрона из металла наблюдается уже тогда, когда кол-во АК меньше, чем требуется для образования мономолекулярного слоя. Р. Бурштейн

10703. Электрохимическая поляризация. I. Теоретический анализ формы поляризационных кривых. Стерн, Гири (Electrochemical polarization. I. A theoretical analysis of the shape of polarization curves. Stern M., Geary A. L.), J. Electrochem. Soc., 1957, 104, № 1, 56—63 (англ.)

Рассмотрены теоретич. поляризационные кривые (ПК) окислительно-восстановительных систем на некорродирующих и корродирующих металлич. электродах. Отмечается, что в отличие от ПК для отдельных прямой и обратной р-ций эксперим. ПК могут отклоняться от тафелевской зависимости вследствие влияния соответствующей обратной р-ции при низких перенапряжениях η, а также за счет концентрационной поляризации и омич. падения между основным электродом и электродом сравнения при высоких η. Указывается, что применение для характеристики корродирующих металлов ПК типа (η, lg *i*) (с учетом прямых и обратных р-ций для всех окислительно-восстановительных систем) является более правильным, чем использование упрощенных поляризационных диаграмм, распространенных в литературе по коррозии. Г. Флорианович

10704. Действие посторонних веществ на поверхность электродов. Изучение методом радиоактивных индикаторов. I. Влияние на явления поляризации. II. Влияние на процессы электрокристаллизации. Льопис, Гамба, Арисменди (Acción de las sustancias extrañas en la superficie de los electrodos. Estudio mediante radiotrazadores. I. Influencia en los fenómenos de polarización. II. Influencia en los procesos de electrocristalización. Llopis J., Camboa J. M., Arizmendi L.), An. Real soc. exp. fís. y quím., 1956, B52, № 12, 687—700; 1957, B53, № 2, 129—144 (исп.; рез. англ.)

I. По измерению активности электрода, находящегося в р-ре с меченым поверхностно-активным в-вом, количественно определяется число адсорбированных слоев и равномерность их распределения. На Cu-аноде в р-ре 0,1 *M* $CuSO_4$ + 1 н. H_2SO_4 в процессе электролиза при $i < 1$ $ма/см^2$ и 25° устойчивость слоев стеариновой к-ты (I) (меченной C^{14}) значительна. При 50° устойчивость пленок на аноде существенно меньше, а при 70° слои неустойчивы. На катоде при электроосаждении Cu активность уменьшается. При 25 и 50° присутствие слоев I на Cu-электродах не влияет на их катодную и анодную поляризацию. При смешанных слоях из I и стеариламида поляризация увеличивается. Катодная и анодная поляризация при электроосаждении Cu увеличивается в-вами, содержащими S, причем этот эффект уменьшается в последовательности: тиомочевина (II), цистин, цистеин, сернокислый додецил. II реагирует с Cu, а с Pt взаимодействие ограничивается образованием нескольких монослоев. Cu-осадок в присутствии радиоактивной II всегда содержит атомы S.

II. Изучено влияние состояния поверхности (П) на электрокристаллизацию Ag. При средних *i* полировка П значительно уменьшает число кристаллов на 1 $мм^2$ ($\overline{n}_c$). При $i > 30$ $ма/см^2$ $\overline{n}_c$ одинаково для полированной и прокатанной П. При наличии пленок I на неполированной П $\overline{n}_c$ уменьшается, а на полированной П увеличивается. На неполированных электродах распределение кристаллов Ag по П характеризуется одним главным видом, соответствующим беспорядочной природе электроосаждения, и несколькими побочными видами, отражающими распределение дефектов по П электродов. На полированной П появляется лишь один вид распределения. При электрокристаллизации Cu на Cu-электроде присутствие монослоев I изменяет текстуру кристаллов, что объясняется затруднением тангенц. развития растущего слоя. З. Соловьева

10705. К вопросу о механизме электроосаждения металлов из растворов их простых и комплексных солей. Левин А. И., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 7, 1748—1753

Обсуждаются результаты опубликованных ранее работ по электровосстановлению комплексных ионов (КИ) (РЖХим, 1953, 8261; 1954, 14307, 19650, 33927; 1955, 36958, 48577; 1956, 28616). Рассмотрена роль точки нулевого заряда электрода, концентрационных изменений вблизи электрода и адсорбционных явлений в процессе восстановления КИ. Г. Флорианович

10706. Авторадиографическое изучение влияния предварительной катодной поляризации на поверхность металла. Эль-Гебели (Autoradiographic studies on the effect of cathodic prepolarization on metallic surfaces. El Guebely M. A.), Acta chem. scand., 1957, 11, № 4, 585—589 (англ.)

Скорость самопроизвольного выделения (ССВ) Po на Pt, Au, Ag определенная радиографически после их погружения на 20 час. в 1 н. H_2SO_4, содержащую соль Po (10^{-12} н.), увеличивается, если Pt, Au и Ag предварительно катодно поляризовать (РЖХим, 1957, 30127). После предварительной поляризации Pt 5 час. (500 $ма/см^2$) при 85°, а Au и Ag 48 час. (~2 $ма/см^2$) при комн. т-ре ССВ Po на Pt, Au и Ag соответственно в 2, 1,64 и 1,75 раза больше, чем ССВ Po на неполяризованных металлах. Г. Флорианович

10707. Атомно-ионный обмен между растворами и металлической поверхностью свинца и цинка. I. II. Скорость изотопного обмена между цинком и ионами цинка. Мацуура (鉛および亜鉛の金属面上のイオン交換反應について. 第1,2報. 亜鉛-亜鉛イオンの異相交換反應. 松浦二郎), **日本化學雜誌,** Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 6, 789—795; 1957, 78, № 4, 419—427 (японск.)

I. При помощи радиоактивных индикаторов изучена кинетика обмена между Pb и 1 н. H_2SO_4, насыщ. $PbSO_4$, а также между Zn и $ZnSO_4$.

II. См. РЖХим, 1957, 57191. В. Лосев

10708. Нестационарные процессы при анодном растворении меди в ортофосфорной кислоте. Кричмар С. И., Докл. АН СССР, 1957, **114**, № 2, 369—371

Показано, что скачок напряжения (СН) на кривых потенциал (или сила тока) — время при анодном растворении Cu в р-рах H_3PO_4 связан с насыщением прэлектродного слоя продуктами р-ции. Для 8—15 *M* H_3PO_4 время наступления СН определяется ф-лой Санда и Левича для случая диффузионного переноса в-ва. При конц-иях $H_3PO_4 < 6$ *M* из-за снижения вязкости р-ра возрастает роль конвективного переноса в-ва и эта ф-ла неприменима. Показано, что размеры и форма максимумов тока в начале предельного тока на поляризационных кривых зависят только от продолжительности поляризации анода. А. Чемоданов

10709. Растворение тория в азотной кислоте. Мур, Гудалл, Хепуэрт, Уотс (Nitric acid dissolution of thorium. Moore Robert Lee, Goodall C. A., Hepworth J. L., Watts R. A., Jr), Industr. and Engng Chem., 1957, **49**, № 5, 885—887 (англ.)

Исследовалось влияние HF (до 1 *M*), фтороборатов и фторосиликатов на скорость растворения (СР) Th в кипящей HNO_3. При увеличении конц-ии HF от 0 до 0,0025*M* в 13*M* HNO_3 СР возрастает от 1,3 до 1710 *мг/см²час*. Максимум СР в 13 *M* HNO_3 наблюдается для 0,2 *M* HF. При постоянной конц-ии HF СР растет с ростом конц-ии HNO_3 и достигает максимума для 13*M* HNO_3. Th^{4+} и Al^{3+} резко снижают СР. Выведено ур-ние для расчета константы. Показано, что р-ция растворения Th в HNO_3 + HF 1-го порядка в отношении HF и 2-го порядка в отношении HNO_3. Г. Флорианович

10710. Растворение палладия в азотной кислоте (Специфические особенности реакции растворения металла палладия). Мюллер Р. Л., Афанасьева-Потепун Е. Я., Ж. неорган. химии, 1957, **2**, № 6, 1306—1316

Измерена скорость растворения (СР) порошкового, губчатого и листового Pd в 1,8—5,7 н. HNO_3 при 50—100° и различной скорости перемешивания. Рассчитана константа СР порошков методом взвешивания и подсчета числа зерен. Температурный коэф. СР ~20% на градус. Водородистый Pd растворяется быстрее, чем анодно поляризованный. СР определяется не диффузией, а замедленным гетерог. хим. процессом выхода ионов Pd из металла в р-р. Рассмотрены термодинамика и кинетика процесса растворения Pd и других металлов Pt-группы, а также механизм пассивации Pd. Вычислены энтропия депассивирования $\Delta S^0 = 51 \pm 3$ энтр. ед. Энтальпия депассивирования и энергия активации р-ции растворения $(\Delta H^0 + \Delta E_A) = 38 \pm 3$ *ккал/моль*. А. Золотаревский

10711. Изучение кинетики образования магнетитовых покрытий на малоуглеродистой стали в щелочных растворах нитрита. Херд, Хаккерман (Kinetic studies on formation of black-oxide coatings on mild steel in alkaline nitrite solutions. Hurd Ray M., Hackerman Norman), J. Electrochem. Soc., 1957, **104**, № 8, 482—485 (англ.)

Исследовалась скорость растворения (СР) стали (SAE 1045) в кипящих водн. р-рах, содержащих NaOH и $NaNO_2$ в отношении 2 : 1 при 130—150°. Кроме того, определялся вес пленки черного окисла на стали по убыли веса образца после погружения его в 20%-ную HCl. Сделан вывод об образовании пленки $Fe(FeO_2)_2$. Во времени толщина пленки (δ) растет, а СР Fe убывает. При 150° через 15 мин. $\delta = 1{,}85$ μ. Предполагается, что до $\delta = 0{,}75\mu$ СР подчиняется ур-нию $d[\mathrm{Fe}]/dt = AX \exp(-41\,000/RT)$, где X — доля свободной поверхности. При $\delta > 0{,}75$ μ энергия активации процесса возрастает, СР контролируется диффузией через пористую пленку. Г. Флорианович

10712. Анодная пассивация хрома в кислых растворах. Княжева В. М., Колотыркин Я. М., Докл. АН СССР, 1957, **114**, № 6, 1265—1268

Описанным ранее (РЖХим, 1957, 54043) методом исследовано электрохим. поведение Cr при анодной пассивации в 0,01, 0,1 и 1,0 н. H_2SO_4 при 25, 50 и 75°. Показано, что анодная пассивация хрома начинается только при достижении некоторого потенциала ($\varphi_п$), зависящего от конц-ии к-ты C ($\varphi_п = -0{,}350 + 0{,}05 \lg C$). При φ отрицательнее $\varphi_п$ устойчивая скорость растворения i (ст.) возрастает с φ по тафелевской прямой (с коэф. наклона 0,07 *в*). В 1,0 н. H_2SO_4 при сдвиге φ от −0,350 *в* (φ пассивации) до 0,00 *в* (н.в.э.) i(ст.) уменьшается также в соответствии с тафелевской прямой, однако с обратным по знаку коэф. наклона. В интервале φ 0,00—1,10 *в* i (ст.) сохраняет постоянное значение ($5 \cdot 10^{-8}$ *а/см²* при 25°). При $\varphi > 1{,}10$ *в* наблюдается перепассивация Cr, i (ст.) возрастает с ростом φ в соответствии с тафелевской прямой с коэф. наклона 0,040 *в*. Из зависимости i (ст.) от φ и pH сделан вывод, что в лимитирующей стадии растворения Cr в этой области φ участвуют 2 иона OH^- и 3 электрона. В областях φ, соответствующих активному состоянию Cr и перепассивации, при анодном растворении образуются ионы Cr различных степеней окисления, соотношение конц-ий которых удовлетворяет окислительно-восстановительному равновесию при данном φ. Показано, что поляризуемость пассивного Cr не отличается от его поляризуемости в активном состоянии; это подтверждает высказанное ранее предположение о том, что пассивация Cr наступает в результате адсорбционно-химического взаимодействия его поверхности с кислородом воды. В. Княжева

10713. Влияние температуры на пассивность никеля. Окамото, Кобаяси, Сато, Нагаяма (ニッケルの不働態に對する温度の効果. 岡本剛, 小林晴夫, 佐藤教男, 永山政一), **電氣化學,** Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1957, **25**, № 4, 199—203, E45—E46 (японск.; рез. англ.)

Потенциостатич. методом измерены поляризационные характеристики Ni-электрода в 1,0 н. H_2SO_4 при 30—95°. При каждом заданном потенциале φ фиксировалась конечная устойчивая плотность поляризующего тока i (ст.). В интервале φ от +0,45 до +0,65 *в* (насыщ. к.э.) устойчивым является пассивное состояние Ni-электрода, i (ст.) имеет постоянное значение, эквивалентное скорости растворения металла, рассчитанной в предположении, что Ni растворяется в виде Ni^{2+}. Измерение импеданса Ni-электрода при $\varphi = +0{,}55$ *в* показало, что величина дифференциальной емкости не зависит от частоты ($200-2 \cdot 10^4$ *гц*), а угол сдвига фаз δ имеет низкое значение, близкое к δ для обычных окислов. Эти результаты рассматриваются как доказательство существования на пассивном Ni-электроде защитной пленки (толщина ~30 A при допущении, что диэлектрич. постоянная окисла равна 15, а отношение истинной поверхности к видимой составляет 5). При 60° на кривых $\lg i$ (ст.) $(1/T)$ наблюдается излом и гистерезис. При т-рах выше и ниже 60° истинная энергия активации составляет соответственно 21,1 и 18,8 *ккал/моль*. При т-рах > 60° tg δ резко возрастает. Авторы приходят к выводу, что при т-ре 60°, являющейся критической, происходит изменение природы пассивирующей пленки. В. Княжева

10714. Исследования серебра и платины, покрытых кислородом, путем измерения вольтова потенциала и кривых заряжения. Редлейн (Untersuchungen an sauerstoffbedecktém Silber und Platin an Hand von Voltaspannungen und Ladekurven. Rädlein G.), Z. Elektrochem., 1957, **61**, № 6, 727—733 (нем.)

Измерялась контактная разность потенциалов (КРП) для систем Ag_2O/Ag, AgO/Ag_2O, Pt/Ag, PtO_3/Ag_2O, PtO_2/Ag_2O и PtO/Ag_2O. Изменения КРП во времени свидетельствуют о нестабильности окислов AgO, PtO_3 и PtO, а также о постепенном образовании хемисорбированного слоя атомов O на чистой Pt (под влиянием кислорода воздуха) и переходе его в PtO_2. Измерены анодные кривые заряжения (КЗ) на Ag в 1 н. NaOH. Задержки на КЗ ($i = \sim 6$ *ма/см*^{2}) при E 0,4; 0,65 и 0,8 *в* объяснены образованием соответственно Ag_2O, AgO и Ag_2O_3. Изменение E во времени после выключения тока при измерении КЗ свидетельствует о нестабильности Ag_2O_3 и AgO и согласуется с измерениями КРП. Аналогичное соответствие показано и для Pt, для чего результаты измерения КРП для Pt сопоставлены с КЗ для платинированной Pt, полученными ранее (El Wakkad S. E. S., Emara S. H., J. Chem. Soc. (London), 1952, 461). Г. Флорианович

10715. К демонстрации тиксотропного защитного слоя на металле. Оцука (Zur Demonstration der thixotropen Schutzschicht an Metall. **Otsuka Rikuro**), Kolloid-Z., 1957, **153**, № 1, 59 (нем.)

Определялись изменения тока при встряхивании сосуда, в котором протекает электролиз 0,1 н. KCl на Ti-электродах при различных напряжениях (до 12 *в*). Сделан вывод об образовании на Ti тиксотропного защитного слоя (РЖХим, 1957, 44255) из продукта коррозии Ti-колл. гидрата окиси Ti. Указывается, что аналогичный эффект наблюдается для Fe и Al. Г. Флорианович

10716. Зависимость катодного и анодного перенапряжения H^+/H_2 — окислительно-восстановительного электрода от давления и силы тока в кислом растворе. Феттер, Отто (Die Druckabhängigkeit und vollständige Stromabhängigkeit der anodischen und kathodischen Überspannung der H^+/H_2-Redoxelektrode in saurer Lösung. **Vetter K. J., Otto Dietlind**), Z. Elektrochem., 1956, 60, № 9-10, 1072—1080; Metalloberfläche, 1957, **11**, № 2, 48 (нем.)

Измерялись поляризационные кривые на стационарном гладком Pt-электроде в 1 н. H_2SO_4 при различном давлении (p) H_2 в интервале p 0,046—1,0 *атм*. В катодной области при $i > 10^{-4}$ *а/см*^{2} потенциал электрода φ не зависит от p и наблюдается линейная зависимость между φ и $\lg i$. При $i < 10^{-4}$ *а/см*^{2} потенциал электрода с увеличением p смещается в сторону потенциала нормального H_2-электрода в соответствии с ур-нием Нернста. При анодной поляризации наблюдается предельный ток, пропорциональный p, значение которого не зависит от скорости перемешивания р-ра. На основании теоретич. анализа сделан вывод, что анодный предельный ток обусловлен медленным протеканием стадии H_2 (адс.) $\rightarrow H_2$. Зависимость между i, φ и p истолкована на основе предположения о протекании следующих стадий: $H^+ + e \rightleftarrows H$ (равновесие), $H + H^+ + e \rightarrow H_2$ (замедленная р-ция) и H_2 (адс.) $\rightarrow H_2$ (замедленная р-ция). Теоретич. расчеты, основанные на этом представлении, удовлетворительно сходятся с эксперим. данными. Э. Айказян

10717. Влияние отравленных участков на электрическую эквивалентную схему поверхности раздела металл — раствор. Шулдинер, Хор (Effect of poisoned sites on the electrical analog of a metal/solution interface. **Schuldiner Sigmund, Hoare James P.**), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 6, 1771—1772 (англ.)

Предложена эвивалентная электрич. схема для случая отравления Pt-катода 10^{-10}—10^{-8} *M* As_2O_3 по отношению к р-ции разряда H^+ в 0,1 н. H_2SO_4. Принимается, что при включении катодной поляризации возникает поток электронов в металле и ионов H^+ в двойном слое от отравленных участков к активным. Схема использована для истолкования осциллограмм спада потенциала Pt-электрода при выключении катодной поляризации (Schuldiner S., J. Electrochem. Soc., 1952, 99, 488). А. Чемоданов

10718. О механизме анодного выделения кислорода. Красильщиков А. И., Волчкова Л. М., Тр. Гос. н.-и. и проектн. ин-та азотн. пром-сти, 1956, вып. 5, 343—355

Анализ литературных данных, в том числе результатов работ авторов (РЖХим, 1953, 6236; 1954, 16088; 1955, 31334), по вопросу о механизме анодного выделения O_2 на различных металлах. Подчеркивается важная роль состояния поверхности электрода (каталитич. свойства, степень окисленности). Обосновывается предположение об участии кислородных радикалов и ионов в процессе анодного выделения O_2. Г. Флорианович

10719. Об электровосстановлении анионов. Фрумкин, Николаева (On the electroreduction of anions. **Frumkin A. N., Nikolajeva N. V.**), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 6, 1552—1553 (англ.)

Критически рассмотрено объяснение Кивало и Лайтинена (РЖХим, 1956, 54069) явлений, наблюдающихся при электровосстановлении анионов (ЭА) и нейтр. молекул. Показано, что эксперим. результаты этих авторов не противоречат развитой ранее (Фрумкин А. Н., Докл. АН СССР, 1951, 80, 907; РЖХим, 1956, 32112) теории ЭА. Указывается, что эффект, подобный описанному Кивало и Лайтиненом, наблюдается и при восстановлении молекул $Pt(NH_3)_2Cl_2(OH)_2$ и может быть объяснен теорией Фрумкина при учете адсорбции нейтр. молекул и электростатич. взаимодействия их анионных групп с заряженной поверхностью электрода. Г. Флорианович

10720. Изучение кинетики электровосстановления персульфатов. Риус, Тордесильяс, Альбарран (Estudio cinetico de la electrorreducion de persulfatos. **Rius A., Tordesillas I. M., Albarrán M. C.**), An. Real. soc., esp. fís. y quím., 1957, B53, № 3, 199—204 (исп.; рез. англ.)

Исследовалось катодное восстановление $K_2S_2O_8$ (I) в щел. р-рах на вращающемся Pt-электроде (385 об/мин) в форме спирали. Приводятся константы ур-ния Тафеля для двух ветвей поляризационных кривых. Показано, что электровосстановление I подчиняется ур-нию 1-го порядка. Для 0,03—0,1 н. I на фоне 0,5 н. KOH константа скорости р-ции $k \approx 1{,}86 \cdot 10^{-2}$ мин$^{-1}$. Добавки K_2SO_4 несколько изменяют k. Для 0,05 н. I в 0,5—1,5 н. KOH k обратно пропорциональна конц-ии KOH. Из зависимости k в 0,05 н. I + 0,5 н. KOH от т-ры (10—40°) найдена энергия активации 4,7 *ккал/моль*. При постоянной поверхности (S) электрода k обратно пропорциональна плотности тока (i), а при $i = \text{const}$ k растет с ростом S. Сделан вывод, что скорость процесса определяется диффузией анионов к электроду. Г. Флорианович

10721. Электрохимия органических соединений. Сугино (有機電氣化學. 杉野喜一郎), 化學, Kagaku, Chemistry (Japan), 1957, **12**, № 5, 45—54 (японск.)

Обзор. Библ. 44 назв.

10722. Явления электролитического переноса в оксидном катоде. Пламли (Electrolytic transport phenomena in the oxide cathode. **Plumlee R. H.**), R. C. A. Rev., 1956, **17**, № 2, 190—230, 309 (англ.)

Изучены хим. и электрохим. процессы, происходящие при работе BaO-катода. Показано, что примеси, существующие при обычных условиях в покрытии оксидного катода в виде анионов, находятся в динамич. равновесии с соответствующими продуктами их диссоциации в газовой фазе. Дбултинский

10723. Перенапряжение двуокисномарганцевого электрода. II. Кислые электролиты. Йосидзава, Вос-

берг (The overpotential of the manganese dioxide electrode. II. Acid electrolytes. Y o s h i z a w a S h i r o, Y o s b u r g h W. C.), J. Electrochem. Soc., 1957, **104**, № 7, 399—406 (англ.)

Изучалось перенапряжение (ΔE_e) электродов, изготовленных электроосаждением MnO_2 на графитовом стержне, в зависимости от плотности тока i (0,05—4 *ма/см²*), т-ры (5—50°) и pH (0,1—4) в р-рах с постоянной молярностью (1,1 *M*), содержащих H_2SO_4 (0,01—1 *M*), $MnSO_4$ (0,01—0,1 *M*) и Na_2SO_4, а также в р-рах, содержащих CH_3COOH и CH_3COONa. Результаты выражаются эмпирич. ур-нием $\Delta E_e = 22 - 9 \lg 2c$ *мв* (c — конц-ия H_2SO_4); кривые (ΔE_e, $\lg i$) при малых i имеют наклон 15 *мв*/$\lg i$, с ростом i наклон возрастает. Дано колич. объяснение формы кривых роста и падения ΔE_e во времени при включении и выключении тока, а также зависимости (ΔE_e, i) от i на основе следующих предположений: а) потенциал MnO_2-электрода определяется хим. составом поверхности, соприкасающейся с электролитом; б) первичный продукт р-ции — MnOOH; в) перенапряжение возникает в результате образования избытка MnOOH на поверхности; г) MnOOH удаляется с поверхности посредством внутренней диффузии и взаимодействия с электролитом с образованием Mn^{2+}; д) в достаточно кислых электролитах MnOOH удаляется так же быстро, как образуется, посредством р-ции с к-той. Часть I см. РЖХим, 1957, 54049. П. Луковцев

10724. О применимости исправленного уравнения Ильковича при нормальных полярографических условиях. Б е р г, К а п у л л а (Über die Anwendbarkeit einer korrigierten Ilkovič-Gleichung unter polarographischen Durchschnittsbedingungen. B e r g H e r m a n n, K a p u l l a H a n s), Naturwissenschaften, 1957, **44**, № 14, 395 (нем.)

Показано, что выведенное для определенных полярографич. условий и проверенное на специально изготовленном капилляре капельного электрода (ККЭ) общее ур-ние, описывающее изменение диффузионного тока (i) в течение жизни капли (РЖХим, 1956, 9475), недостаточно хорошо согласуется с опытными данными, полученными в обычных полярографич. условиях. Для точных измерений авторы рекомендуют производить калибровку ККЭ, по в-ву, имеющему «идеальное диффузионное поведение»,— по иону Ti^+. Из (i, t)-кривых для Tl^+ могут быть найдены константы α и k общего ур-ния для данного ККЭ $i = kt^{\alpha}C \times nD^{1/2}$, которые далее можно использовать для нахождения в тех же условиях C, n или D другого деполяризатора. С. Майрановский

10725. Кинетика полярографического восстановления цианистых комплексов кадмия. К о р ы т а (Kinetik der polarographischen Reduktion von Kadmiumcyanidkomplexen. K o r y t a J.), Z. Elektrochem., 1957, **61**, № 3, 423—430 (нем.)

Исследовалось влияние конц-ии c ионов CN^- на полярографич. восстановления ионов Cd^{2+} ($2 \cdot 10^{-4}$ — 10^{-3} *M*) на капельном и струйчатом Hg-электродах на фоне $NaNO_3$, NaOH, $NaClO_4$ и в присутствии $(CH_3)_4N \cdot NO_3$. Обратимая волна ионов Cd^{2+} сдвигается в присутствии CN^- в отрицательную сторону и расщепляется на несколько волн. При дальнейшем росте c наблюдается последовательное исчезновение двух первых волн и уменьшение третьей. На четвертой волне наблюдается падение тока при достаточно отрицательных E; при этом высота максимумов на полярографич. кривых уменьшается с ростом c. Показан диффузионный характер первой волны. Природа остальных волн связывается с кинетич. ограничениями предельного тока, причем предполагается, что высота последней волны лимитируется скоростью восстановления иона $Cd(CN)_3^-$. См. также РЖХим, 1954, 35684; 1955, 42685; 1957, 33986. Г. Флорианович

10726. Полярографические исследования комплексов металлов. IV. Система кадмий — пиридин. М о р и н а г а (ポーラログラフ法による金屬錯究鹽の研究·第4報. カドミウムのピリジン錯鹽について. 守永健一), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, **77**, № 6, 865—868 (японск.)

Изучено полярографич. поведение Cd^{2+} ($0,5 \cdot 10^{-3}$ *M*) на фоне 0,1 н. KNO_3 в присутствии 0,02—0,9 *моль/л* пиридина (I). [X] из предложенного ранее ур-ния (De Ford D. D., Hume D. N., J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 5321) для металлич. комплексов в этом случае должно быть заменено на $[X]_l - \bar{p}([M^{n+}]_l/2)$, где $\bar{p}$ — характерная для ионов металла постоянная, которая может быть легко вычислена по точке перегиба кривой $[\lg[X]_l, ((E_{1/2})_S - (E_{1/2})_C)]$. По значениям $E_{1/2}$ для Cd^{2+} в изученных условиях вычислены константы устойчивости (K) для комплексов Cd^{2+} с I: $(Cd \cdot I)^{2+}$ $K_1 = 25 \pm 2$; $(Cd \cdot 2I)^{2+}$ $K_2 = 90 \pm 10$; $(Cd \cdot 3I)^{2+}$ $K_3 = 187 \pm 15$. Сообщение III см. РЖХим, 1956, 28770. Л. Яновская

10727. Заметка о полярографии карбонильных соединений. К р о у э л л (Note on the polarography of carbonyl compounds. C r o w e l l W i l l i a m R.), Mikrochim. acta, 1957, № 3-4, 615 (англ.; рез. нем., франц.)

Краткое изложение содержания находящейся в печати статьи, посвященной установлению связи между структурой и $E_{1/2}$ *о*-, *м*- и *п*-замещ. бензальдегидов и ацетофенонов. Указано, что выведено два ряда ур-ний для $E_{1/2}$: по методу мол. орбит. и с использованием σ-констант Гамметта. Опытные данные хорошо согласуются с обоими типами ур-ний. С. Майрановский

См. также: Электроосаждение металлов 11914, 11916. Коррозия 11662, 11666, 11667. Полярография 10979, 10994, 11012, 11740, 11955. Электропроводность 10752, 10754, 10758, 10760. Методика электрохим. измерений 10813, 11002. Электрохимия расплавов 10683

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ. АДСОРБЦИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ. ИОННЫЙ ОБМЕН

Редактор *Н. А. Фукс*

10728. Определение изотерм адсорбции посредством фронтальной газовой хроматографии. Ш а й, Ф е й е ш, Х а л а с, К и р а й (Determination of adsorption isotherms by frontal gas chromatography. S c h a y G., F e j e s P., H a l á s z I., K i r á l y J.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1957, **11**, № 3-4, 381—393 (англ.; рез. русск., нем.)

Сравниваются результаты определения изотерм адсорбции CO_2 на активном угле «Нуксит А» с уд. поверхностью 880 *м²/г* при 20—60° статич. (РЖХим, 1956, 39212) и динамич. хроматографич. методами с применением фронтального анализа в приборе, применявшемся ранее (РЖХим, 1955, 51625). Газоноситель: H_2; для определения вредного пространства служат аналогичные опыты с He или N_2, практически не адсорбирующимися в этих условиях. Расхождение между кривыми, полученными двумя методами, не превышает 5%. Особенно мало расхождение при малых скоростях потока и малом давлении. Чистота CO_2 из баллона проверяется фронтальной хроматографией. Теплота адсорбции, вычисленная по изостерич. точкам, имеет высокое значение при малых величинах адсорбции, затем падает и достигает почти постоянного уров-

ня 6000 *кал/моль*; другим методом найдено 6300 *кал/моль*. Б. Анваер

10729. **Поверхностная активность. Шулман** (Surface activity. Schulman J. H.), Nature, 1957, **180**, № 4579, 225—226 (англ.)

Краткое сообщение о работе 2-го Международного конгресса по поверхностной активности, состоявшегося 8—13 апреля 1957 г. в Лондоне. Н. Ф.

10730. **Адсорбция алифатических спиртов из растворов на силикагеле и белой саже. Бонецкая А. К., Красильников К. Г.**, Докл. АН СССР, 1957, **114**, № 6, 1257—1260

Измерена адсорбция нормальных спиртов $C_1 - C_4$, C_6, C_8 и C_{18} из р-ров в CCl_4 на двух образцах гидрофильных адсорбентов с одинаковой степенью гидратации поверхности: пористом силикагеле КСК-2 (I) и непористой белой саже (II). Данные, полученные на I и II, качественно аналогичны. С ростом углеводородного радикала спирта (С) происходит падение предельного значения адсорбции и смещение его в область меньших конц-ий. Аналогичные результаты получены при адсорбции из *н*-гептана. Наблюдаемое при переходе от *н*-C_4H_9OH к высшим С уменьшение площадки, приходящейся на одну CH_2-группу, объясняется изменением ориентации адсорбированных молекул: молекулы высших С располагаются под углом к поверхности. При сравнении адсорбции С на I и II обнаружен эффект усиления адсорбционного потенциала при увеличении размеров молекул и неизменном размере пор.

В. Березкин

10731. **Изучение адсорбции красителей полимерами. I. II. Кобаяси, Йосикава** (高分子物質に對する染料の吸着. 第 1～2 報. 小林雅通, 吉川清兵衛), **日本化學雜誌**, Нихон кагаку дзасси. J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 5, 584—589 (японск.)

Экспериментально показано, что влияние электролитов на субстантивные красители может быть объяснено на основе теории мембранного равновесия Доннана и что в случае значительного изменения степени агрегации у агрегирующих красителей (типа конго) необходимо учитывать состояние волокна и особенно уменьшение эффективного диаметра пор в целлюлозе.

М. Брун

10732. **Изучение адсорбционных комплексов полимеров с ионами детергентов. Сайто** (Die Untersuchung der Absorptionskomplexe von Polymeren mit Netzmittelionen. Saito Shuji), Kolloid-Z., 1957, **154**, № 1, 19—29 (нем.)

Методом диализа изучена адсорбция детергентов (Д) (додецилсульфата натрия, аэрозоля ОТ, хлоргидрата додециламина, додецилтриметиламмонийхлорида, стеарилтриметиламмонийхлорида, цетилпиридинхлорида и лаурилового эфира полиэтиленгликоля) на водорастворимых полимерах (П) (поливинилпирролидоне, поливиниловом спирте, метилцеллюлозе, оксиэтилцеллюлозе, крахмале, полиэтиленгликоле и полипропиленгликоле). Изучены изменение вязкости при прибавлении к р-рам П различных конц-ий Д, солюбилизация водорастворимого красителя (К) желтого ОВ в р-рах П + Д и изменение спектра К при солюбилизации. Показано, что на П адсорбируются лишь анионы Д (но не катионы) особенно при конц-ии Д, превышающей крит. конц-ию мицеллообразования. Адсорбция осуществляется в основном за счет взаимодействия полярной части молекулы Д с атомом О в П, взаимодействия ионов и диполей и образования водородных связей. В некоторых случаях, напр. для оксиэтилцеллюлозы, играют роль стерич. препятствия. При малых соотношениях Д : П в р-ре углеводородные цепи Д в адсорбционных комплексах располагаются параллельно главным цепям П; при больших Д : П их положение может измениться. Адсорбцию Д на П можно представить как образование мицелл Д у поверхности П; адсорбция возрастает с увеличением конц-ии электролита в р-ре. При адсорбции Д на П образуются структуры, способные включать молекулы К, и солюбилизация К сильно возрастает, в некоторых случаях в 10 раз и более.

И. Слоним

10733. **Органические комплексы глин. Эмерсон** (Organo-clay complexes. Emerson W. W.), Nature, 1957, 180, № 4575, 48—49 (англ.)

При сорбции спиртов минералами глин их молекулы, по мнению автора, должны располагаться между слоями решетки минерала с образованием водородных связей ОН... О между гидроксильной группой спирта и атомом О решетки. При этом плоскость углеродной цепи должна быть перпендикулярна плоскости (001) решетки. Такому расположению соответствуют межплоскостные расстояния (001): для монтмориллонита при образовании комплекса с метанолом 12,7А, с высшими спиртами 13,6А; для галоизита с метанолом 10,5А. При сорбции аминов образуется соответственно связь NH...O. Рассчитанные автором теоретич. межплоскостные расстояния удовлетворительно совпадают с имеющимися в литературе эксперим. данными.

И. Слоним

10734. **Методы определения удельной поверхности целлюлозы (Лит. обзор). Зосим З. Л.**, Сб. тр. Укр. н.-и. ин-т целлюлозн. и бум. пром-сти, 1957, вып. 1, 93—102

10735. **Усовершенствования в методике измерения удельной поверхности сажи. Дужанский И. Н.**, Заводск. лаборатория, 1957, 23, № 8, 948

Описаны конструктивные усовершенствования кинетич. метода автора (РЖХим, 1956, 59173), позволяющие проводить за рабочий день до 20 определений уд. поверхности саж.

Б. Васильев

10736. **Хроматография. Общие принципы и применения. Стереску** (Cromatografia. Principii generale aplicaţii. Sterescu M.), Rev. chim., 1957, 8, № 535—540 (рум.)

10737. **Полуколичественная газовая хроматография. Истман** (Semi-quantitative gas chromatography. Eastman Richard H.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 15, 4243 (англ.)

Предлагается эмпирич. ур-ние, связывающее весовую долю (m_i / W) i-го компонента разделяемой смеси с планиметрически определяемой площадью A_i пика на кривой газо-жидкостной хроматограммы, записанной с помощью термистора, при использовании Не в качестве газа-носителя: $m_i / W = A_i \sqrt{M_i} / \Sigma_i A \sqrt{M_i}$, где M — мол. вес компонента. Ур-ние дает удовлетворительные результаты при применении к смесям α- и β-пиненов с этанолом или бензолом и метилэтилкетона с *н*-пропанолом и *п*-ксилолом.

В. Анохин

10738. **Исследования в области газофазной хроматографии. 1. Адсорбенты, пригодные для вытеснительной адсорбционной хроматографии. Фукуда** (氣相クロマトグラフィーに關する研究. 第1報. 吸着置換クロマトグラフィーに使用する吸着劑について. 福田十三雄), **分析化學**, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1957, 6, № 6, 359—362 (японск.; рез. англ.)

Из числа различных японских марок активированного угля наилучшие результаты при парофазной хроматографии получены на угле Цуруми G. V. № 31152, на котором успешно разделяется смесь до 15 органич. компонентов, не разделяющихся при применении других марок угля.

В. Анохин

10739. **Исследования в области хроматографии на бумаге. 2. Влияние температуры и формы бумаги на значения R_f некоторых металлов. Харасава, Кинами** (ペーパークロマトグラフィーに關する[illegible]

的研究. 第 2 報. Rf値におよぼす温度および紙形の影響について. 原澤四郎, 木南富吉), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 1, 96—100 (японск.)

Экспериментальное изучение влияния т-ры на R_f ионов Cu, Bi, Cd, Hg, Fe, Co, Ni, Cr, Mn, Li, Na и K показало, что по мере повышения т-ры R_f увеличиваются; так как R_f зависят от р-рителя, встречаются случаи ограничения температурного диапазона, пригодного для разделения. На длинных и коротких полосках бумаги R_f не зависят от ширины полоски. При сужении верхней части полоски R_f уменьшаются при расширении увеличиваются. Часть I см. РЖХим, 1957, 47601. М. Бурн

10740. **О хроматографии на бумаге. Влияние ионообменных свойств бумаги. Шредер** (Beiträge zur Papierchromatographie. Über den Einfluß des Papiers als Ionenaustauscher. Schröder Karl Heinz), Chemiker-Ztd, 1957, 81, № 17, 558—563 (нем.; рез. франц., итал.)

Наличие в бумаге карбоксильных и гидроксильных групп обусловливает возникновение ионообменных процессов, оказывающих заметное влияние на механизм хроматографич. разделения в-в, обладающих некоторой основностью. На основании анализа литературных данных и собственных наблюдений, автор устанавливает классификацию хроматографич. бумаг различных марок по величине их ионообменной емкости и предлагает ряд способов ее снижения. При разделении в-в, сильно разнящихся по своей основности, лучшие результаты достигаются на бумаге с большой обменной емкостью, а при малом различии основности — на бумагах с малой емкостью. Для разделения смесей анионов предлагается применять бумагу, пропитанную солями многовалентных катионов, благодаря чему достигается «перезарядка» бумаги. Пропитка бумаги буферными р-рами приводит к обратимому снижению ионообменной емкости, хим. же обработка, имеющая целью связать часть кислотных групп, приводит к необратимому снижению емкости, что дает возможность применять эти бумаги для хроматографии при различных значениях pH. Библ. 71 назв. В. Анохин

10741. **Два приема, используемые в хроматографии на бумаге. Френч, Гибсон** (Two techniques for paper chromatography. French Donald I., Gibson Melvin R.), Analyt. Chem. 1957, 29, № 8, 1166—1167 (англ.)

Для хроматографич. анализа растительных экстрактов предлагается простое устройство, позволяющее свести до минимума время и путь экстракта от момента фильтрования р-рителя через слой растительного материала до нанесения на бумагу. Бумагу зажимают между двумя стеклянными пластинками, с вырезанным в них отверстием диам. 2,5 *см*, в образовавшуюся «чашку» подают каплями экстракт, быстро высушиваемый током воздуха. Для извлечения разделенных зон из хроматограммы вырезаются соответствующие куски и в-во из них вымывается подходящим р-рителем, пропускаемым таким же способом, как и при проявлении хроматограммы. Описано устройство подвеса бумажных отрезков, зажатых между стеклянными пластинками; р-ритель подается очень медленно через тонкую капиллярную трубку. В. Анохин

10742. **Исследование ионообменных равновесий. Ямабэ** (Studies on the ion-exchange equilibria. Yamabe Takeo), Rept. Inst. Industr. Sci. Univ. Tokyo, 1956, 6, № 1, 1—24 (англ.)

Автор исходит из положения, что выражения для ионообменного равновесия, основанные на законе действия масс, не противоречат выражениям, основанным на теории мембранного равновесия Доннана. Предлагаются 3 полуэмпирич. выражения для ионообменного равновесия, различающиеся способом определения понятия «коэф. распределения»: $\lg P_B = \lg K + n \lg P_A$ (1), где P_A и P_B — отношения полного числа эквивалентов обменивающихся ионов A и B (рассматриваются 3 типичных примера: обмен $H^+ - Na^+$, $OH^- - Cl^-$ и $H^+ - Mg^{2+}$) в фазе ионита и в фазе р-ра, K и n — константы; $\lg p = \lg K + \beta \lg q$ (2), где p — отношение полного числа эквивалентов A и B во всей системе, a — отношение конц-ий B и A в фазе ионита, K и β — константы; $\lg s = \lg K + n \lg r$ (3), где s и r — отношения конц-ий A и B соответственно в фазе ионита и р-ра. Каждое из ур-ний имеет свои преимущества и недостатки и области преимущественного применения: (2) применимо для случаев обмена ионов одинаковой валентности; (1) не требует определения валентностей ионов, но применимо лишь при фиксированном значении отношения веса фазы р-ра к весу фазы ионита; (3) применимо в наиболее общем случае, так как не требует знания весового соотношения фаз, но основано на грубом допущении о равенстве единице отношения коэф. активности в обеих фазах. Автор делает различие между понятиями константы равновесия K и коэф. избирательности S, определяемого как $S = P_B/P_A$, и указывает на применение обоих понятий при анализе процессов обессоливания морской воды. В. Анохин

10743. **Стационарный режим сорбционного фильтрования и предельные уравнения динамики ионного обмена. Анохин В. Л.** Ж. физ. химии, 1957, 31, № 5, 976—985 (рез. англ.)

Указан простой способ вывода приближенных ур-ний динамики сорбционного фильтрования на основе доказанной автором теоремы о необходимом и достаточном условии осуществления режима параллельного переноса фронта: $\sigma = \beta$ на всем протяжении фронтовой кривой ($\sigma = C/C_0$, $\beta = b/b_0$, C и C_0 конц-ии поглощаемого в-ва в данном сечении слоя и в исходном р-ре, b и b_0 — кол-ва сорбата на 1 ед. массы сорбента в данном сечении слоя и при насыщении). Для 6 заданных различных форм ур-ний кинетики ионного обмена путем наложения условия $\sigma = \beta$ на систему исходных дифференциальных ур-ний, выведены приближенные ур-ния динамики ионообмена $v = mb_0/C_0 + (U/\varkappa) \times (1 + \ln \sigma)$ (1), $v = mb_0/C_0 + (U/\varkappa C_0) \ln [\sigma/(1-\sigma)]$ (2) и $v = b_0/C_0 \; m + [U/\varkappa(\xi - 1)] \ln [\sigma^{\xi}/(1-\sigma)] + \xi - 1$ (3), где v — объем профильтрованного р-ра, m — масса сорбента, U — объемная скорость потока, $\varkappa$ и ξ — константы, зависящие от констант скоростей гетерог. р-ции ионного обмена. Приведены эксперим. данные, указывающие, что при обмене катиона Na^+ на H^+ на набухающем катионите сульфофенолформальдегидного типа выходня кривая с большой точностью описывается ур-нием (2), а на сульфоугле — ур-нием (3). Указан упрощенный способ вычисления параметров $\varkappa$ и ξ из эксперим. данных. В. Анохин

10744. **Равновесие в системе $Cu^{2+} - Na^+$ — дауэкс-50. Субба-Рао, Дейвид** (Equilibrium in the system $Cu^{++} - Na^+$ — Dowex-50. Subba Rao H. C., David M. M.), A. I. Ch. E. Journal, 1957, 3, № 2, 187—190 (англ.)

Сняты изотермы ионного обмена $Cu^{2+} - Na^+$ на катионите дауэкс-50 в пределах общей солевой конц-ии 0,01—4 н. (по общему аниону Cl^-). Определения производились методом насыщения колонок ионита р-рами заданного состава до равновесия. Ионит отделялся от р-ра центрифугированием и, путем отмывания водой, определялось кол-во электролита, поглощенного ионитом (доннановское поглощение), и кол-во поглощенной при набухании воды. В согласии с теорией мембранного равновесия найдено значительное увеличе-

ние сорбции Cu^{2+} с разведением р-ра и увеличение поглощения электролита с повышением его конц-ии во внешнем р-ре. Концентрационная константа обмена Na^{+} — Cu^{2+} без учета коэф. активности при среднем значении 0,59 варьирует в пределах ± 34%. Если принять, что коэф. активности в фазе ионита равны таковым в свободном р-ре электролита при конц-ии, отвечающей конц-ии ионов в ионите, то исправленная константа обмена при среднем значении 0,047 варьирует в пределах ± 8,5%. При высшей конц-ии (4 н.) наблюдается обращение сорбционного сродства: Na^{+} сорбируется сильнее, чем Cu^{2+}. В. Анохин

10745. Обменное равновесие на цеолитах. Ямабэ, Хираока (ゼオライトの交換平衡に關する究研. 山邊武郎, 平岡源造), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 4, 414—415 (японск.)

Обменное равновесие на цеолитах существенно не отличается от равновесия на ионообменных смолах. Как и в случае смолы, при определенных весовых соотношениях, зависимость между коэф. распределения P ионов A и B удовлетворяет ур-нию $\lg P_B = \lg K + n \lg P_A$. Определение влаги в цеолите затруднительно и при повторном высушивании цеолита обменный ион частично переходит в необменное состояние и, следовательно, происходит изменение обменной емкости. Кроме того, наблюдается гистерезис. Вследствие этого процесс ионного обмена на цеолитах является, по сравнению с обменом на смолах, более сложным. М. Брун

10746. Влияние температурного режима при определении влажности сульфокислотных катионитов на точность определения их обменной емкости. Васильев А. А., Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 7, 1022—1030

Исследована термич. стойкость ряда сульфофенольных (КУ-1, МСФ-3, ПФСК, дуолит С-3) и сульфополистирольных (СБС, СБС-2, СБС-3, СБС-Р, СДВ-3, КУ-2 и дауэкс-50) катионитов. Критерием потери стойкости служило расхождение величины обменной емкости (определяемой титрованием щелочью по метилоранжу) воздушно-сухих (в пересчете на вес сухого материала) и высушенных при различной т-ре образцов. Найдено, что прогревание сульфокатионитов сопровождается частичным отщеплением сульфогрупп, причем при < 150° большая часть образующейся H_2SO_4 остается в катионите, вызывая кажущееся повышение обменной емкости. Для определения влажности вполне допустимо высушивать навески при 100—110° до постоянного веса. Как правило, монофункциональные сульфокатиониты обладают большей термостойкостью, чем сульфофенольные; последние заметно разлагаются уже при 100°. В. Анохин

10747. Мембраны — ионные сита. Тамамуси (イオンふるい膜. 玉虫伶太), 科學, Кагаку, 1956, 26, № 9, 457—461 (японск.)

Обзорная статья по ионообменным мембранам с селективной проницаемостью для ионов. Библ. 12 назв. Н. Ф.

10748. Распределение и поведение воды в катионитовых мембранах. Ода, Яватая (On the distribution and behavior of water in cation-exchange resin membranes. Oda Yoshio, Yawataya Tadashi), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, 30, № 3, 213—218 (англ.)

В развитие прежних работ (РЖХим, 1956, 6551; 1957, 26382), для выяснения механизма электроосмотич. переноса воды через катионитовые мембраны, измерены истинные и Гитторфовские числа переноса ионов, кол-ва перенесенной воды, доннановская сорбция электролита и конц-ии фиксированных анионов в мембранах при электролизе р-ров LiCl, NaCl, NH_4Cl, KCl, CsCl и HCl различной конц-ии через сульфополистирольные и сульфофенольные катионитовые мембраны. Сделан вывод, что первый слой гидратной оболочки подвижных ионов переносится с одинаковой скоростью с ионом и что наблюдаемый электроосмотич. поток представляет разность потоков, увлекаемых катионами и анионами. Из сопоставления электроосмотич. потоков при электролизе различных солей вычислены подвижности воды, увлекаемой их катионами. Гидратация фиксированных сульфогрупп катионитов оценивается в 1,5—3,5 молей H_2O на 1 *экв* катионита. В. Анохин

См. также: Адсорбция 10634, 10714, 10854, 11132, 11532, 11579, 11609. Исслед. поверхностей 10417, 10453, 10617, 10632, 10635. Хроматография 10948, 10954, 10967, 10989, 1993, 11020, 11052, 11069, 11133—11135; 4110Бх. Ионный обмен 10786, 10966, 11001, 11006, 11031. Электрофорез 11054, 11055, 4094Бх, 4100Бх, 4115Бх. Тонкие пленки, 11140, 11584, 11666, 11669

ХИМИЯ КОЛЛОИДОВ. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Редактор *Н. А. Фукс*

10749. Электрическое распыление кремния в ацетоне. Каутский (Die elektrische Zerstäubung von Silicium in Aceton. Kautsky Hans, jun.), Kolloid-Z., 1957, 153, № 2, 109—127 (англ.)

Изучено образование золей методом Сведберга при распылении Si в ацетоне в атмосфере N_2. Под действием электрич. искр (6—8 тыс. *в*) в слое гранул Si диам. 1—2 *мм* в охлаждаемом сосуде с ацетоном с двумя Cu-электродами образуется желтый, а затем коричнево-черный золь. Центрифугированием при 3000 об/мин. золь разделен на 3 фракции, из которых выделены соответственно коричневый порошок, черные хлопья и гель. Во всех фракциях содержатся органич. в-ва, не экстрагируемые р-рителями. Образующийся при упаривании кол. р-ра гель растворяется в щелочах с выделением H_2 и выпадает при подкислении. Остаток после высыхания вновь диспергируется в ацетоне. По-видимому, состав частиц золя соответствует полимерам $[RSi(O—)_3]_n$, где R — ненасыщ. углеводородная цепь. Поверхность гранул Si, между которыми проскакивали искры, покрывается углублениями и выступами; на дне сосуда после опыта остается шлам из мелких осколков. И. Слоним

10750. О непосредственном наблюдении процессов автоклавирования. Кацураи, Окубо, Микава (Über die direkte Beobachtung des Autoklavierungsprozesses. Katsurai Tominosuke, Okubo Tadatsune, Mikawa Hiroshi), Kolloid-Z., 1957, 154, № 1, 56—58 (нем.)

Сконструирован автоклав, состоящий из прочной стеклянной пробирки, помещенной в электрич. печь. Отверстия в печи позволяют через зеркало следить за изменениями, происходящими при гидротермальных процессах. Наблюдения в приборе показывают, что при нагревании золя сульфида железа до 180—190° через 20 мин. образуется темный ферромагнитный осадок. При автоклавировании смесей хлоридов и сульфатов Fe(2+) и Fe(3+) при 170° через час вследствие гидролиза образуется осадок, не обладающий ферромагнитных свойствами. И. Слоним

10751. О коллоидно-химических процессах при взаимодействии тетраалкоксисиланов с водными растворами алюминатов. Крешков А. П., Мышляева Л. В., Хананашвили Л. М. Коллоидн. ж., 1957, 19, № 4, 446—453 (рез. англ.)

Исследовано взаимодействие тетраалкоксисиланов с водн. щел. р-рами алюминатов при соотношениях Al : Si от 1 : 10 до 10 : 1 и при различном разбавлении р-ра алюмината водой. Отмечено, что помимо хим. про-

цессов (гидролиз эфиров ортокремневой к-ты и образование алюмоалкокси- и алюмосиликатов) происходит также коллоидно-хим. процессы (коагуляция золей $Al(OH)_3$ и $m\,SiO_2 \cdot n\,H_2O$ и пептизация соответствующих гелей). В ряде случаев первичным процессом является коагуляция золя $Al(OH)_3$, обусловленная уменьшением конц-ии стабилизатора (иона OH^-). Выделенные аморфные и кристаллич. продукты взаимодействия представляют собою алюмосиликаты натрия типа альбита и анортоклаза. В случае высоких мол. соотношений Al : Si или Si : Al осадки не образуются, что, по-видимому, обусловлено колл. растворимостью продуктов р-ции в реакционной среде. И. Гуревич

10752. **Состав золя гидроокиси олова. Рай, Гхош** (The composition of hydrous stannic oxide sol. Rai Rama Shanker, Ghosh Satyeshwar), Kolloid-Z., 1957, 153, № 2, 169—174 (англ.; рез. нем.)

Кондуктометрическим методом изучен состав золей (З), получающихся при пептизации SnO_2 аммиаком. Показано, что α-SnO_2 пептизируется легче, чем β-SnO_2. Электропроводность полученных З сравнительно велика и с уменьшением кол-ва пептизатора проходит через минимум. Кривые титрования З HNO_3 имеют 2 перелома и по форме напоминают кривые титрования смеси аммиака с ацетатом аммония. Очевидно, часть NH_3 находится в З в интермицеллярной жидкости в свободном состоянии, остальной NH_3 связан с SnO_2, по-видимому, в виде полистаннатов. З, полученные из α-SnO_2, содержат больше связанного NH_3, чем приготовленные из β-SnO_2. При старении З часть связанного NH_3 переходит из мицелл в р-р, и электропроводность возрастает. И. Слоним

10753. **Кремнекислота в воде. II. Образование коллоидной кремнекислоты и равновесие между ионной и коллоидной кремнекислотой. Тарутани** (水中におけるケイ酸に關する研究. 第 2 報. ケイ酸コロイドの生成と平衡値について. 樽谷俊和), **日本化學雜誌**, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 11, 1721—1727 (японск.)

Отмечены случаи, когда окраска свежеобразованного колл. р-ра кремнекислоты (I) при добавлении молибдата отличается от окраски р-ра, содержащего только ионную I (часть I, РЖХим, 1956, 15893). При высокой конц-ии I c скорость образования колл. I V велика, но равновесие между ионной и колл. I сохраняется. Желатинизация I также ускоряется с ростом c. В р-ре NaCl V возрастает с ростом конц-ии Cl-ионов. В сильнокислой области V увеличивается с убыванием pH. По их эффективности к-ты располагаются в ряд: хлорная > соляная + азотная > серная. М. Брун

10754. **Поверхностная электропроводность и тиксотропия. Стрит** (Surface conductance and thixotropy. Street N.), Austral. J. Chem., 1957, 10, № 2, 207—208 (англ.)

Используя имеющиеся данные по электропроводности суспензий бентонита в р-рах KBr (0,0083—0,1 н.), автор вычислил поверхностную электропроводность частиц λ по ранее предложенной ф-ле (РЖХим, 1957, 30237), а также электрокинетич. потенциал суспензий ξ. С увеличением конц-ии KBr ξ и λ уменьшаются, что вызывает падение электропроводности суспензий. Тиксотропное образование геля происходит при очень низких значениях ξ. Т. Крмоян

10755. **Об электрометрическом титровании гуминовой кислоты, полученной из каменного угля. Рой** (On the electrometric titration of humic acid prepared from coal. Roy M. M.), Kolloid-Z., 1957, 153, № 2, 174—178 (англ.; рез. нем.)

Сняты кривые потенциометрич. и кондуктометрич. титрования гуминовой к-ты (I), полученной окислением каменного угля Ассамского месторождения кипящим щел. р-ром перманганата. Титрование производилось р-рами KOH, LiOH и $Ba(OH)_2$; параллельно с I ставились опыты с гуминовой к-той, выделенной из почвы, и с продажным препаратом I. Показано, что в золях I часть к-ты находится в истинно растворенном состоянии, часть — в виде колл. частиц. I является трехосновной к-той, степень диссоциации ее невелика. Катионообменная емкость I зависит от природы основания, уменьшаясь в ряду KOH > > $Ba(OH)_2$ > LiOH. И. Слоним

10756. **О возможных причинах, вызывающих флотацию минералов электролитами. Харламов В. С.,** Обогащение руд, 1957, № 2, 25—30

Показано, что PbS, FeS_2, MoS_2 и $CaCO_3$ не флотируются, а тальк, сера, графит и угли флотируются р-рами Na_2SO_4, NaCl и $NaNO_3$, причем флотируемость углей зависит от степени их углефикации. Исследование пенообразующей способности (ПС) р-ров электролитов путем измерения объема образующейся пены и времени ее разрушения показали, что все испытанные р-ры пенятся и что их ПС повышается с увеличением конц-ии. ПС зависит от природы как анионов (ряд $SO_4^{2-} > Cl^- > NO_3^-$), так и катионов. По мнению автора, определяющей причиной флотации является не пенообразование, а уменьшение гидрофильности минер. поверхностей в присутствии солей, обусловленное изменением свойств жидкой фазы в объеме, как напр. при высаливании. Это мнение согласуется с результатами флотационных опытов. М. Липец

10757. **Вязкость разбавленных растворов препаратов дезоксирибонуклеиновой кислоты при малых и средних скоростях сдвига. Эйзенберг** (Viscosity of dilute solutions of preparations of deoxyribonucleic acid at low and medium rates of shear. Eisenberg H.), J. Polymer Sci., 1957, 25, № 110, 257—271 (англ.; рез. франц., нем.)

С помощью ротационного вискозиметра измерена вязкость двух препаратов дезоксирибонуклеиновой к-ты (ДНК): из спермы форели с мол. в. $5{,}6 \cdot 10^6$ (I) и из спермы сельди с мол. в. $6{,}3 \cdot 10^6$ (II). Измерения произведены при скорости сдвига $G = 0{,}13$—200 сек.$^{-1}$ в присутствии 10^{-1}—10^{-3} M NaCl. Для р-ров I в 10^{-3} M NaCl отношение $(\eta_{уд})_G / (\eta_{уд})_{G=0}$ близко к 1 при $G < 2$ сек.$^{-1}$ и быстро уменьшается при больших G. Уменьшение $\eta_{уд}$ с ростом G слабее выражено при малых конц-иях I и больших конц-иях NaCl. Предельное значение характеристич. вязкости при всех конц-иях NaCl одинаково: $[\eta]_{G=0} = 5500$. Для II $\eta_{уд}$ практически не зависит от G; при конц-ии NaCl 10^{-1} M, $[\eta]_{G=0} = 2200$. Для обоих препаратов в присутствии 10^{-3} M NaCl кривая зависимости $\eta_{уд} / G$ от конц-ии ДНК c проходит через максимум. Большое различие в вязкости между I и II при близком мол. весе показывает недостаточность определенного по светорассеянию мол. веса даже для качеств. характеристики ДНК. Результаты измерений для I не согласуются с моделью жесткого эллипсоида вращения, но могут быть удовлетворительно описаны с помощью модели гауссовой цепи с высокой внутренней вязкостью. Размеры молекулы ДНК почти не меняются с ионной силой р-ра из-за большой длины статистич. элемента (1160 Å для I), обусловленной сравнительной жесткостью цепи. И. Слоним

10758. **Эффект ориентации в поле в растворах полиэлектролитов. Эйген, Шварц** (Orientation field effect of polyelectrolytes in solution. Eigen Manfred, Schwarz Gerhard), J. Colloid Sci., 1957, 12, № 2, 181—194 (англ.)

В переменном электрич. поле электропроводность (λ) р-ров полифосфата K становится анизотропной: λ повышается в направлении, параллельном полю, и уменьшается в перпендикулярном направлении. После на-

ложения и снятия поля наблюдаются релаксационные эффекты. По мнению авторов, полиион имеет форму стержня или эллипсоида вращения и окружен сравнительно плотной ионной атмосферой, часть которой связана с полиионом сильным кулоновским притяжением. При наложении поля, эта часть ионной атмосферы несколько смещается, создавая дипольный момент в системе, хотя полной диссоциации при этом не происходит. Поле стремится ориентировать ось поляризованной частицы, и так как подвижность удлиненных частиц в сопротивляющейся среде анизотропна, то в результате поляризации возникает анизотропия λ. Теоретич. ур-ния, выведенные на основе предложенного механизма явления, хорошо согласуются с эксперим. данными. По резюме авторов

10759. Полиэлектролиты. Вязкость и желатинизация. Кагава (高分子電解質. 特に粘性と凝膠性について 香川毓美), 科學, Karaку, 1956, 26, № 5, 243—247 (японск.)

10760. Ионная электропроводность полиэлектролитов. Нагасава, Одзава, Кимура (高分子電解質のイオン當量電導度. 永澤滿, 小澤周二, 木村喜久男), 工業化學雜誌, Korё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr.Chem. Sec., 1956, 59, № 10, 1201—1203 (японск.)

Изучена ионная электропроводность Na-соли (I) сернокислого эфира поливинилового спирта. Обнаружена неожиданная особенность подвижности *u* иона Na^+ в р-рах I, а именно *u* понижается по мере убывания конц-ии I. Подвижность высокомолекулярного иона, напротив, велика, в особенности в разб. р-рах. М. Брун

10761. Вязкость и поверхностное натяжение водного раствора частично омыленного полиэтилакрилата. Ито, Судзуки (ポリアクリル酸エチル部分ケン化物水溶液の粘度および表面張力. 伊藤博夫, 鈴木重成), 工業化學雜誌, Korё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 4, 470—472 (японск.)

Изучены вязкость η и поверхностное натяжение водн. р-ра частично омыленного полиэтилакрилата. При любой степени омыления η удовлетворяет ур-нию Фуосса $\eta\ (\text{привед.}) = A/(1 + B \cdot C^{1/2}) + D$, если принять $D = 0$. При увеличении степени омыления *r* до 50 мол.% коэф. *A* резко увеличивается; далее *A* почти не изменяется. При $r \leqslant 40$ мол.% *B* велико: при дальнейшем возрастании *r* *B* начинает медленно понижаться. В водно-спирт. смесях *A* и *B* понижаются при возрастании конц-ии спирта. М. Брун

10762. Критическая концентрация мицеллообразования неионных поверхностно-активных веществ. 1. Определение по поверхностному натяжению, солюбилизацией красителя и полярографическим методом. Накагава, Курияма, Инаба, Тори (非イオン性界面活性劑のミセル形成臨界濃度. 第 1 報. 表面張力, 色素の可溶化, ポーラログラフイーによる測定. 中川俊夫, 粟山馨, 稲葉昌一, 通和夫), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 10, 1563—1567 (японск.)

Так как получение неионных поверхностно-активных в-в в абсолютно чистом виде весьма трудно, авторы использовали в качестве испытуемого материала 3 различающиеся по степени чистоты фракции полиоксиэтиленмонолаурилового эфира $C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_n OH$; применение указанных в заголовке методов привело к согласующимся результатам. М. Брун

10763. О катионных и катионно-анионных поверхностно-активных веществах. Кобаяси (カチオン及び兩性表面活性劑について. 小森三郎), 化學, Karaку, Chemistry (Japan), 1956, 11, № 9, 49—53 (японск.)

10764. Изучение желатинизации продуктов обменной реакции силиката натрия с хлоридами железа и хрома. Ядава, Гхош (Studies in gelation of product obtained in the metathesis of sodium silicate with chlorides of iron or chromium. Yadava Kanhaiya Lal, Chosh Sateyshwar), Kolloid-Z., 1957, 154, № 1, 54—56 (англ.; рез. нем.)

Измерено время желатинизации (Ж) *t* продуктов обменной р-ции силиката Na с $FeCl_3$ и $CrCl_3$. Показано, что с изменением pH *t* проходит через минимум вблизи pH 7. С уменьшением конц-ии реагирующих р-ров этот минимум сдвигается в кислую сторону. При малых кол-вах хлоридов металлов получаемый гель загрязнен гидроокисями, при слишком больших конц-иях $FeCl_3$ или $CrCl_3$ вследствие их пептизирующего действия образуется положительно заряженный коллоид и Ж не происходит. Авторы считают, что Ж связана с наличием в системе свободной кремнекислоты. И. Слоним

10765. О пептизации смешанных гелей. II. Электронномикроскопическое изучение смешанных гелей $Fe(OH)_3$ и $Al(OH)_3$. Бузаг, Бузаг (Über die Peptisation von Mischgelen. II. Elektronenmikroskopische Untersuchungen der Mischgele von $Fe(OH)_3$ und $Al(OH)_3$. Buzagh A., Buzagh Eva), Kolloid-Z., 1957, 154, № 1, 41—47 (нем.)

Электронномикроскопическим методом изучена форма и размеры частиц смешанных гелей (Г) $Fe(OH)_3$ (I) и $Al(OH)_3$ (II) и их пептизатов. Исследовались свежеприготовленные описанным ранее (часть I, РЖХим, 1955, 25951) методом Г, а также Г после старения до 2 лет. Г I состоят из мелких круглых аморфных частиц, в Г II наряду с небольшим кол-вом высокодисперсных частиц содержатся субмикроскопич. соматоиды, характерные для бёмита и байерита, и гексагон. пластинки гидраргиллита, что объясняет значительно меньшую пептизируемость II сравнительно с I. На структуру смешанных Г преобладающее влияние оказывает I: при соотношении компонентов, соответствующем максимуму пептизации, в свежеприготовленных смешанных Г почти не заметны соматоиды. При старении первоначально аморфные частицы смешанных Г постепенно изменяются, и через неделю образуются соматоиды, кол-во которых тем больше, чем выше содержание II в исходном Г. Пептизация Г сопровождается лишь их дезагрегацией, распада первичных частиц не наблюдается. Электронномикроскопич. данные подтверждают наличие тесной связи между компонентами смешанных Г, получаемых при совместном осаждении. И. Слоним

10766. Потенциометрическое исследование изменения способности амилозы к связыванию йода в процессе ретроградации в разбавленном растворе. Ловус, Бригс (A potentiometric study of the change in iodine binding capacity of amylose while retrograding in dilute solutions. Loewus Frank A., Briggs D. R.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 6, 1494—1497 (англ.)

Ретроградация разб. стерильных бессолевых р-ров картофельной и пшеничной амилозы (I) изучена при 3° посредством потенциометрич. титрования йодом. Как известно, способность I к комплексообразованию с йодом утрачивается в процессе ретроградации. Показано, что этот процесс начинается с непродолжительного периода индукции, затем заметно ускоряется и потом медленно стремится к некоторому пределу. Повышение конц-ии I способствует ускорению процесса, который при прочих равных условиях протекает быстрее для пшеничной I. 1 : 1-электролиты и мочевина замедляют ретроградацию на всех ее стадиях, а ионы Th^{4+} ускоряют ее. Эффект добавок усиливается с увеличением их конц-ии. С. Френкель

10767. О своеобразных трещинах, образующихся при высыхании в присутствии альдегидов (Исследования

с растворами поливинилпирролидона и костяного клея). Кох (Über eigentümliche durch Aldehyde bedingte Austrocknungssprünge (Untersuchungen an Polyvinylpyrrolidon- und Knochenleimlösungen). Koch Carlo), Kolloid.-Z., 1957, **154**, № 1, 58—62 (нем.)

При прибавлении алифатич. альдегидов к р-рам поливинилпирролидона или костяного клея после высыхания образуются трещины своеобразной разветвленной формы — в виде колосьев, кустов и т. п. Таким же образом действуют и пары альдегидов. Для начала процесса образования разветвленных трещин нужно некоторое миним. кол-во альдегида. Затем процесс идет, как медленная цепная р-ция, завершаясь в течение 4—5 дней; избыток альдегида сверх порогового не влияет на скорость образования трещин. Ароматич. альдегиды (бензальдегид) и оксиальдегиды (салицилальдегид) не обладают указанным действием. Автор считает, что действие альдегидов связано, по-видимому, с физ., а не с хим. изменениями в пленке полимера.
И. Слоним

10768. **Периодическая деформация коллагена в растворах электролитов и дубителей. Пасынский А. Г., Тонгур А. М.,** Коллоидн. ж., 1957, **19**, № 4, 483—489 (рез. англ.)

Изучено действие периодич. деформации на коллаген (I) в воде и р-рах KCNS, NaCNS, LiCl, KCl, мочевины и $(NH_4)_2SO_4$ при частотах 1—1000 циклов/мин., при различных т-рах и на разных стадиях технологич. процесса. За исключением стадии хромирования, I обладает малыми периодами релаксации и ведет себя подобно упругому белковому студню. В хромированном I установлен новый эффект появления больших периодов релаксации, что может быть использовано для ускорения проникновения дубителя внутрь I. Это достигается путем периодич. деформирования I в дубителе с частотой, соответствующей большим периодам релаксации.
Н. Гуревич

10769. **Седиментационные объемы полидисперсных суспензий $Ca_3(PO_4)_2$ в растворах электролитов. Кандиларов Г. Г.** Коллоидн. ж., 1957, **19**, № 4, 435—439 (рез. англ.)

В противоположность отрицательно-заряженным суспензиям (С) каолина седиментационные объемы *V* положительно-заряженных С $Ca_3(PO_4)_2$ в р-рах NaOH, Na_2CO_3, Na_2HPO_4 и $Ca(OH)_2$ различных конц-ий с увеличением конц-ии электролита уменьшаются, причем кривые обладают минимумом, который с увеличением заряда аниона смещается в направлении более высоких конц-ий. Противоположный характер изменения *V* обеих С отмечен также для р-ра $AlCl_3$. Такое поведение С, по мнению автора, обусловлено их противоположным электрич. зарядом. В р-рах HCl с увеличением конц-ии HCl *V* постоянны до pH 4,2, затем быстро уменьшаются до нуля. Это может служить в известной степени объяснением закрепления фосфора в почве, а также осаждения $Ca_3(PO_4)_2$ в человеческом организме.
И. Гуревич

10770. **Желатинированные эмульсии. 14. Этилцеллюлоза в качестве стабилизатора эмульсий типа В/М. Кремнев Л. Я., Шадрин Г. А.** Коллоидн. ж., 1957, 19, № 4, 440—445 (рез. англ.)

Изучены предельно-концентрированные эмульсии (Э) воды в толуоле, стабилизированные препаратами этилцеллюлозы (I) с мол. в. 30000—90000. Эмульгирующая способность I, количественно выражаемая величиной поверхности защитных слоев, значительно меньше, чем у щел. мыл. На одну молекулу I в слоях приходится 2000—2500 Å², слои состоят из нескольких рядов молекул полимера. С увеличением мол. веса I ее эмульгирующая способность уменьшается и толщина защитных слоев возрастает. Максимум кривых распределения по размеру капелек в предельных Э, стабилизированных I, порядка 1 μ. Стабилизирующее действие I в Э типа В/М объясняется образованием на поверхности капелек механич. прочных 2-мерных студней, сильно сольватированных дисперсионной средой и способных длительно сопротивляться значительным разрушающим усилиям. Часть 13 см. РЖХим, 1957, 50959.
И. Слоним

10771. **Смешанные эмульгаторы. Мукерджи, Бартхвал** (Mixed emulsifying agents. Mukerjee L. N., Barthwal J. P.), Z. phys. Chem. (DDR), 1957, **207**, № 1, 17—26 (англ.)

Изучено влияние колл. электролитов на устойчивость эмульсий (Э) керосина в воде, стабилизированных гидроокисью алюминия и бентонитом. При изучении старения производился анализ распределения по величине капелек Э и рассчитывалась уд. поверхность; мерой устойчивости служит «коэф. стабильности» — величина, обратная скорости увеличения уд. поверхности со временем. Прибавление желатины или олеата натрия стабилизирует все изученные Э, уменьшая размер капелек и замедляя их коалесценцию. Гуммиарабик увеличивает устойчивость Э, стабилизированных бентонитом, а в случае Э, полученных с гидроокисью алюминия, обладает антагонистич. действием и уменьшает устойчивость. Стабилизирующее действие полиэлектролитов связано с их адсорбцией на поверхности раздела фаз.
И. Слоним

10772. **Скорость свободно падающих капелек. Леден, Лим Джан Нио, Суратман** (The velocity of free falling droplets. Leeden P. van der, Liem Dyan Nio, Suratman P. C.), Appl. Scient. Res., 1955, **A5**, № 5, 338—348 (англ.)
См. РЖФиз, 1956, 21355.

10773. **Кинетика столкновения капель. Арабаджи В. И.,** Метеорол. и гидрология, 1956, № 4, 35—36
См. РЖГеофиз, 1957, 443.

10774. **Новый аспект теории коалесценции. Телфорд** (A new aspect of coalescence theory. Telford J. W.), J. Meteorol., 1955, **12**, № 5, 436—444 (англ.)
См. РЖГеофиз, 1957, 464.

10775. **Измерение электрических зарядов в воздухе при продувании снега. Нуриндер, Сиксна** (Electric changes measured in the air when blowing snow. Norinder Harald, Siksna Reinhards), Arkiv geofys., 1955, **2**, № 4, 343—369 (англ.)
См. РЖФиз, 1956, 27293.

10776. **Адсорбция газов и паров на частицах аэрозолей. Гордеев** (Adsorption of gases and vapors on aerosol particulates. Gordieyeff V. A.), Amer. Industr. Hyg. Assoc. Quart., 1956, **17**, № 4, 411—417 (англ.)

Приведены результаты исследований физ. ад(де)сорбции паров (пиридин, бензол, йод, аммиак и др.) на твердых пористых частицах аэрозолей (А) (активные угли, активированная окись алюминия, аэросиликагель, пористое стекло и др.). Кинетика и изотермы сорбции при комнатной т-ре измерялись по скорости диффузии паров в присутствии и в отсутствие А, по скорости седиментации А в атмосфере сорбируемого пара, по распределению пара между газовой фазой и А, посредством радиоактивных индикаторов и по рассеянию света. Во всех случаях ад(де)сорбция пара на А протекает в 2 стадии: 1) весьма быстрая начальная стадия, во время которой ад(де)сорбируется основное кол-во пара, и 2) медленная последующая ад(де)сорбция в течение всего периода жизни А. Как правило, адсорбционная емкость А несколько меньше, чем в плотном слое порошка из того же в-ва. Изотермы адсорбции паров на А отличаются отсутствием заметной адсорбции в области средних P/P_s, а иногда (особенно у весьма тонкодисперсных А типа

MgO и P_2O_5) и при малых P/P_x; при $P/P_x \to 1$ наблюдается быстрый рост адсорбции. Изученные А полидисперсны; обнаруженная повышенная адсорбция на более грубых частицах А объяснена уменьшением пористости при размоле за счет разрушения части пор. Сделан общий вывод, что механизм адсорбции на А и на слое порошка принципиально одинаков и отличается количественно; гипотеза о наличии диффузионного слоя газа вокруг каждой частицы А, препятствующего быстрой адсорбции паров, не подтверждается. Существующая точка зрения, что усиление токсичности паров в присутствии А при острых отравлениях обусловлено адсорбцией яда на частицах А, верна лишь в том случае, если воздух насыщен паром, а А высоко- и монодисперсен. Указанное действие А следует объяснить скорее специфич. физиологич. эффектом. З. Высоцкий

10777 Д. Взаимная коагуляция золей $Fe(OH)_3$, V_2O_5, SiO_2, As_2S_3, суспензий лёсса и глины и структурно-механические свойства их коагулятов. Фазылова М. Ф. Автореф. дисс. канд. хим. н., Среднеаз. ун-т, Ташкент, 1957

См. также раздел *Химия высокомолекулярных соединений* **и рефераты**: Фотоэмульсии 10663. Эмульсии 10961. Суспензии 11096, 11525. Аэрозоли 11138, 11139

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Редактор *А. Б. Нейдинг*

10778. Некоторые вопросы современной неорганической химии в свете идей Д. И. Менделеева (К 50-летию со дня смерти Д. И. Менделеева). Ария С. М., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 6, 1405—1413

10779. Металлохимическая таблица химических элементов. Корнилов И. И., Докл. АН СССР, 1957, 114, № 1, 106—109

Составлена металлохим. таблица (МТ) хим. элементов, позволяющая дать классификацию твердых р-ров, соединений металлов и проследить за постепенным переходом от металлич. соединений к соединениям металлов ионного типа. МТ представляет собой развернутую таблицу Менделеева, на которой рамками обведены семейства металлов, способных к образованию непрерывных твердых р-ров, ограниченных твердых р-ров с металлич. соединениями, металлич. соединений без твердых р-ров, соединений ионного типа, а также группа элементов, не способных к взаимодействию с металлами семейства, расположенного в средней части периодической системы. Анализ МТ позволяет в общем виде рассмотреть вопросы хим. взаимодействия металлов друг с другом и с металлоидами. Очевидно, что образование твердых р-ров особенно характерно для элементов переходных групп с незаполненной *d*-электронной оболочкой. Тенденция к образованию твердых р-ров уменьшается последовательно при переходе от одной группы к другой. Значительно удаленные друг от друга металлы образуют металлич. соединения с органической растворимостью. Полуметаллы (Ge, As, Sb и др.) склонны к образованию соединений полупроводникового типа. Металлоиды делятся на 2 группы: B, C, N, H образуют с металлами ограниченные твердые р-ры типа внедрения, металлоиды VI и VII групп — главным образом соединения ионного типа. И. Слоним

10780. К вопросу получения чистых кадмия и свинца. Елагина Е. И., Палкин А. П., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 4, 873—876

Спектрально чистый Pb получали путем вытеснения его из $PbCl_2$ цинком и кадмием с последующей плавкой полученного Pb с новой порцией $PbCl_2$ или с эвтектич. смесью $PbCl_2 + NaCl$. Обе р-ции экзотермичны и носят взрывной характер. Р-ция с Zn протекает при 317—320°, с Cd — при 375°. Вытеснение Cd и $CdCl_2$ проводилось путем взаимодействия Zn с $CdCl_2$ при 520° или взаимодействия Zn с эвтектич. смесью $CdCl_2 + NaCl$ при 420°. Спектрально чистый Cd получали при вторичной плавке полученного Cd с эвтектич. смесью $CdCl_2 + NaCl$. Р-ции вытеснения Pb и Cd проводились в сухой и нейтр. атмосфере в токе CO_2. Для контроля чистоты полученного металла использовался полуколич. спектральный анализ. Б. Видершайн

10781. Разделение некоторых редкоземельных элементов сухим путем. Применение к иттербию. Ашар (Séparation de certains éléments des terres rares par voie sèche. Application é l'ytterbium. Achard Jean-Claude), C. r. Acad. sci., 1957, 244, № 25, 3059—3062 (франц.)

При нагревании смеси окислов редкоземельных элементов с углем в вакууме наблюдается преимущественная возгонка 2-валентных Sm, Eu и Yb, имеющих повышенную упругость пара. Для выделения Yb смесь окислов спрессовывают с 20—30% графита и нагревают в графитовом тигле в индукционной печи. При 1400° и давл. $< 10^{-3}$ *мм* рт. ст. в течение 3 час. на охлаждаемом водой Ta-конденсаторе осаждается YbO с примесью 4—5% угля. Трехкратным повторением процесса количественно разделяется смесь 52% Yb + 48% Lu. При более высокой т-ре ($\sim$1550°) разделение хуже. Чистый металлич. Yb с гранецентр. решеткой получается при возгонке YbO при 1250° и давл. $< 10^{-4}$ *мм* рт. ст. без добавления восстановителя в Ta-тигле в виде блестящего налета на W-конденсаторе. И. Слоним

10782. Радиохимическая методика выделения редкоземельных элементов. Банни, Фрейлинг, Мак-Айзак, Скадден (Radiochemical procedure for individual rare earths. Bunney L. R., Freiling E. C., McIsaac L. D., Scadden E. M.), Nucleonics, 1957, 15, № 2, 81—83 (англ.)

Предложен метод разделения смесей редкоземельных элементов (РЗЭ) и Y, образующихся при делении ядер U. Разделению предшествуют отделение и очистка фракции РЗЭ от посторонних активностей: 1) к исследуемому р-ру добавляют носители для РЗЭ; 2) после добавления 5 *мг* Ba в качестве удерживающего носителя производят аммиачное осаждение, центрифугируют и дважды промывают осадок водой; 3) гидроокиси растворяют в 5 *мл* конц. HCl и 2 каплях конц. HNO_3 и насыщают пробу хлористым водородом; 4) р-р пропускают через слой смолы Дауэкс-2, промытой конц. HCl, а затем элюируют РЗЭ пропусканием 5 *мл* конц. HCl; 5) повторяют операции 2, 3 и 4; 6) р-р подщелачивают конц. р-ром NaOH, центрифугируют и осадок дважды промывают водой; 7) повторяют операции 3, 4 и 6; 8) полученный осадок растворяют в возможно меньшем кол-ве HCl или $HClO_4$. Для разделения РЗЭ полученный р-р доводят до кипения и вводят в колонку, заполненную NH_4-формой смолы Дауэкс-50 и нагреваемую парами трихлорэтилена до 87°. После промывания колонки водой пропускают элюирующий р-р, не содержащей газов молочной к-ты (I) с pH 3,0 и конц-ией I 0,87 *M*. После удаления Ho, элюируют Nd 1,15 *M* р-ром I с pH 3,0, а затем 1,25 *M* р-ром I

с pH 3,3 выделяют La. Фракции Ho, Dy и Tb загрязнены Y и подвергаются дополнительной очистке. В этом случае Ho и Dy элюируют 0,95 *M* р-ром I с pH 3,10, а Tb 1,13 *M* р-ром I с pH 3,10. Хорошие результаты дает применение градиентного элюирования 1,10 *M* р-ром I с pH 3,10 и 1,25 *M* р-ром I с pH 3,25.
Н. Полянский

10783. **Являются ли редкие земли «редкими»? Данн** (The not-so-rare earths. Dunn T. M.), Sci. News, 1957, № 45, 95—112 (англ.)

Обзор строения, физ. и хим. свойств, методов разделения и технологич. применения лантанидов. В. Ш.

10784. **О синтезе алмаза. II. Нёйхаус, Мейер** (Die Synthese des Diamanten. II. Neuhaus A., Meyer H. J.), Angew. Chem., 1957, 69, № 17, 551—557 (нем.)

Обзор. Библ. 27 назв. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 31418. В. Ш.

10785. **Отделение урана от редкоземельных и некоторых других элементов экстракцией трибутилфосфатом. Шушич, Елич** (Separation of uranium from rare earths and some other elements by solvent extraction with tri-butyl phosphate. Šušić Milenko V., Jelić Nikola), Bull. Inst. Nucl., Sci., 1957, 7, 29—33 (англ.)

Измерен коэф. распределения *K* между водн. 2 н. р-ром HNO_3 и р-ром трибутилфосфата (I) в керосине для U, Zn, Cd, Fe, Bi, Pb, Cu, Co и редкоземельных элементов — продуктов деления U. Конц-ии элементов определялись полярографич. методом; в качестве представителей продуктов деления взяты изотопы Ce^{144} и Eu^{152}, распределение которых изучалось радиометрич. методом. При конц-ии U 5 *г/л* *K* растет с конц-ией I и равен соответственно 9, 12, 23, 30, 33 при экстракции р-рами с 20, 25, 50, 75, 100 об. % I. Последующие опыты ставились с 20%-ным I, так как физ. свойства более конц. р-ров затрудняют экстракцию. С ростом конц-ии U *K* уменьшается, наибольшее падение *K* происходит в области конц-ий 1—10 *г/л*. Остальные изученные элементы также в небольшой степени переходят в органич. фазу. Значения *K* для них (порядка 0,01—0,1) уменьшаются с возрастанием конц-ии элемента и с увеличением конц-ии U в р-ре. Для получения чистого урана следует вести экстракцию из возможно более конц. р-ров. И. Слоним

10786. **Отделение урана от редкоземельных и некоторых других элементов в сернокислой среде с помощью анионообменной смолы. Шушич** (Separation of uranium from rare earths and some other elements in sulphuric acid medium, using anion exchange resin. Šušić Milenko V.), Bull. Inst. Nucl. Sci., 1957, 7, 35—37 (англ.)

Изучено отделение U от Cu, Fe, Zn, Cd, Mn, Co, Ni, Pb, щел. металлов (Cs^{137}) и редкоземельных элементов (Ce^{144}) из р-ров в 0,01—0,1 н. H_2SO_4 с помощью анионообменных смол дауэкс-1 и дауэкс-2. Показано, что U количественно адсорбируется на анионообменниках вследствие его способности образовывать сульфатные комплексы $[UO_2(SO_4)_3]^{4-}$ и $[UO_2(SO_4)_2]^{2-}$ и может быть затем элюирован 1 н. р-ром HNO_3. Остальные изученные элементы не адсорбируются, что позволяет полностью очистить от них уран. И. Слоним

10787. **Некоторые аспекты исследований трансюриевых элементов в Беркли. Томпсон** (Some aspects of the research on transcurium elements at Berkeley. Thompson Stanley G.), Svensk kem. tidsrk., 1957, 69, № 8, 357—377 (англ.)

Обзор. Библ. 42 назв. Дополнительно сообщается о получении элемента 102 в Нобелевском ин-те физики в Стокгольме. Тонкие мишени Cm^{244} бомбардировались ионами C^{13} в 225-*см* циклотроне. Хим. идентификация была осуществлена ионообменными методами. Изотоп элемента 102 имеет $T_{1/2} \sim 10$ мин. и при распаде выделяет α-частицу с энергией 8,5 *Мэв*. Наиболее вероятно массовое число 253 или 251, в соответствии с ядерными р-циями $Cm^{244}(C^{13}, 4n)102^{253}$ или $Cm^{244}(C^{13}, 6n)$-102^{251}. Новый элемент назван нобелием (No).
В. Штерн

10788. **Элемент 102. Маддокс** (Element 102. Maddox John), New Scientist, 1957, 2, № 35, 26—28 (англ.)

Сообщается о получении в Нобелевском ин-те физики в Стокгольме элемента 102, для которого предложено название нобелий (No). В. Штерн

10789. **Элемент 102. Кой** (Element 102. Kooi J.), Chem. weekbl., 1957, 53, № 34, 465 (голл.)

Сообщается о получении элемента 102 (см. пред. реф.) В. Штерн

10790. **Получение йодида бора. Реннер** (Herstellung von Borjodid. Renner Th.), Angew. Chem., 1957, 69, № 13-14, 478 (нем.)

При прибавлении твердого $Li[BH_4]$ (I) к р-ру J_2 в *н*-гексане (II) протекает р-ция $I + 4J_2 \rightarrow BJ_3 + LiJ + 4HJ$. При комнатной т-ре р-ция длится много дней, при кипячении с обратным холодильником она заканчивается за несколько часов, но выход BJ_3 несколько снижается. Рекомендуется применять избыток I, напр. 6 *г* I, 90 *г* J_2 и 200 *мл* II; после отделения LiJ и избытка I, фильтрованием р-р выпаривают в вакууме; выход BJ_3 (50—55 *г*) выше теоретич. по J_2 вследствие значительной диссоциации HJ. Все операции проводятся в отсутствие воздуха и влаги. Т. пл. BJ_3 49°. И. Рысс

10791. **Очистка тетрафторида серы. Бартлетт, Робинсон** (The purification of sulphur tetrafluoride. Bartlett N., Robinson P. L.), Proc. Chem. Soc., 1957, Aug., 230—231 (англ.)

$SF_4 \cdot BF_3$ (I) получают действием медленного тока разбавленного азотом F_2 на смесь B и S при —75° или конденсацией BF_3 на замороженной сырой SF_4 и откачиванием летучих SOF_2, SF_6 и S_2F_{10} от нагревающейся смеси. При нагревании I с недостатком SeF_4 количественно протекает р-ция $I + SeF_4 \rightarrow SeF_4 \cdot BF_3 + SF_4$, дающая возможность получения чистого SF_4. Аналогично протекают р-ции SeF_4 с нелетучими при комнатной т-ре $SF_4 \cdot AsF_5$ и $SF_4 \cdot SbF_5$. И. Рысс

10792. **Синяя надхромовая кислота. Гласнер, Штейнберг** (The blue perchromic acid. Glasner Abraham, Steinberg Menachem), J. Chem. Soc., 1957, June, 2569—2573 (англ.)

Синяя надхромовая к-та (I) хорошо экстрагируется из водн. р-ров этилацетатом и вполне устойчива в этом р-рителе. Фотометрич. исследование оптич. плотности экстрактов р-ров с отношением $H_2O_2 : CrO_3 = x$ в водн. фазе, а также определение Cr(6+) в водн. фазе после экстракции подтвердило, что образованию I соответствует $x = 2$. В р-рах, содержащих 75 об. % ацетона или диоксана, максимумы кривых, полученных методом непрерывных изменений, лежат при $x = 2$; сдвиг максимума до $x = 1,5$ в смесях H_2O_2 и $K_2Cr_2O_7$ объяснен медленным образованием и распадом I. Авторы считают, что I является сольватированным CrO_5.
И. Рысс

10793. **О механизме реакции образования синей надхромовой кислоты. Рай** (On the mechanism of the reaction in the formation of the blue peroxychromic acid. Rai Ram Chandra), J. Indian Chem. Soc., 1957, 34, № 3, 193—196 (англ.)

Автор считает, что синяя «надхромовая к-та», образующаяся при действии H_2O_2 на р-р хромовой к-ты, представляет собой не к-ту, а надхромат хрома $Cr_2(Cr_2O_{10})_3$ (I). По мнению автора, при получении I идет одновременно окисление бихромата перекисью водорода: $Cr_2O_7^{2-} + 3H_2O_2 \rightarrow Cr_2O_{10}^{2-} + 3H_2O$, и его восстановление в кислой среде: $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} +$

$+ 7H_2O$, после чего $Cr_2O_{10}^{2-}$ и Cr^{3+} образуют I. Предложенный механизм подтверждается получением I при последовательном прибавлении H_2O_2 и 5%-ного р-ра $Cr_2(SO_4)_3$ к охлажденному 5%-ному р-ру $K_2Cr_2O_7$. Образующийся I экстрагируется эфиром; он идентичен «надхромовой к-те», полученной из хромовой к-ты.

И. Слоним

10794. Получение дисилицида молибдена методом восстановления окислов углеродом. Марковский Л. Я., Векшина Н. В., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 7, 1693—1696

Изучена р-ция восстановления смеси окислов Mo и Si углеродом. Показано, что при стехиометрич. соотношении компонентов получается Mo_5Si_3 с примесью SiC и C. Разработан метод получения $MoSi_2$, основанный на применении избытка SiO_2 при форсированном проведении р-ции при 1900°. Таким путем может быть получен силицид, содержащий лишь десятые доли процента углерода и отличающийся высокой окалиностойкостью и хим. стойкостью. Резюме авторов

10795. О селенитах уранила и тория. Крылов Е. И., Чухланцев В. Г. Ж. аналит. химии, 1957, 12, № 4, 451—456 (рез. англ.)

Изучено осаждение селенита уранила (I) и селенита тория (II) из сернокислого и азотнокислого р-ров при 22° при 20%-ном избытке Na_2SeO_3. Интервал pH начала и конца осаждения для I при конц-ии U 0,5, 1,0, 2,0 и 3,0 *г/л* составляет соответственно в азотнокислой среде 2,25—3,15, 1,90—2,60, 1,58—2,40 и 1,47—2,30; в сернокислой среде 3,40—4,10, 3,10—3,80, 2,65—3,30 и 2,40—3,10. Для II при тех же конц-иях Th в азотнокислой среде 1,20—1,65, 1,00—1,40, 0,87—1,15 и 0,75—1,06; в сернокислой среде 2,47—3,20, 2,05—2,90, 1,75—2,64 и 1,60—2,47. Бо́льшая часть селенитов осаждается при незначительном изменении pH с момента начала осаждения, но для полного осаждения требуется значительно большее снижение кислотности. Определены произведения растворимости при 20°: для I $S = [UO_2^{2+}][SeO_3^{2-}] = 3{,}80 \cdot 10^{-11}$; для II $S = [Th^{4+}] \cdot [SeO_3^{2-}]^2 = 1{,}35 \cdot 10^{-20}$. И. Слоним

10796. Влияние некоторых высаливателей на распределение уранилнитрата между водным раствором и экстрагентом. Карпачева С. М., Хорхорина Л. П., Агашкина Г. Д. Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 4, 961—969

Получены данные, характеризующие влияние некоторых высаливателей (В) на равновесное распределение $UO_2(NO_3)_2$ (I) между водн. р-ром и экстрагентами: диэтиловым и дибутиловым эфирами и *н*-бутилацетатом. Приведены кривые равновесного распределения для р-ров с различными В и без них. Введено понятие об эквиваленте высаливания β — кол-ве соли, эквивалентному по своему высаливающему действию 1 молю I в равновесном водн. р-ре и определены значения β. Измерены уд. веса водн. и органич. фаз. Установлена линейная зависимость уд. веса от содержания I. Сравнение распределения I из р-ров, содержащих различные В, позволило установить колич. характеристику эффективности последних. Величина β позволяет по кривой распределения, проверенной для р-ра с одним В (или без него), построить кривые для р-ров с другими солями; это справедливо для р-ров, содержащих В не в кол-ве, близком к насыщению. Добавление В сдвигает кривую распределения к оси ординат, т. е. уменьшает область малой экстракции.

С. Шубина

10797. О распределении азотной кислоты и уранилнитрата между водным раствором и дибутиловым эфиром. Вдовенко В. М., Липовский А. А., Кузина М. Г., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 4, 975—979

Исследовано распределение HNO_3 (I) между водн. р-рами и дибутиловым эфиром (II) и распределение $UO_2(NO_3)_2$ (III) между азотнокислыми водн. р-рами и II в зависимости от конц-ии I в водн. фазе. Значительную растворимость I в II авторы объясняют образованием соединения $(C_4H_9)_2O \cdot HNO_3$. Установлено спектрофотометрич. методом, что при высокой конц-ии I в водн. фазе, в органич. фазе образуется ион $[UO_2(NO_3)_3]^-$, конц-ия которого возрастает с увеличением конц-ии I в водн. фазе. Уменьшение коэф. распределения III при очень высоких конц-иях I в водн. фазе авторы связывают с конкуренцией между распределяющимися в-вами. С. Шубина

10798. Влияние природы высаливателя на распределение малых количеств уранилнитрата между водными растворами и диэтиловым эфиром. Вдовенко В. М., Ковалева Т. Б., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 7, 1682—1686

Изучено распределение $UO_2(NO_3)_2$ в системе водн. р-р — $(C_2H_5)_2O$ в присутствии нитратов Li, Na, K, NH_4, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Al и Fe при т-рах 0°, 15 и 25°. Установлено, что при одной и той же конц-ии высаливателя коэф. распределения $UO_2(NO_3)_2$ уменьшается с повышением т-ры. Показано, что при одинаковых мол. долях высаливателя в водн. р-ре высаливающее действие изученных нитратов возрастает по мере увеличения заряда и уменьшения радиуса катиона.

Резюме авторов

10799. Получение чистой плавиковой кислоты. Осташинский, Пясек (On the preparation of pure hydrofluoric acid. Ostaszyński A., Piasek Z.), Bull. Acad. polon. sci., 1957, Cl. 3, 5, № 5, 523—526 (англ.; рез. русск.)

Описан метод очистки технич. 40—50%-ной HF. К к-те прибавляют 10—15%-ный избыток $BaCO_3$ сверх кол-ва, необходимого для осаждения H_2SiF_6 в виде $BaSiF_6$; после размешивания в течение, получаса к-ту перегоняют из медного сосуда с Ag-холодильником. Главную массу к-ты перегоняют между 111 и 112°, выход чистой к-ты равен 92% от взятого кол-ва. В продукте отсутствуют H_2SO_4, SO_2, S и B, содержится $< 0{,}2$ γ Si, < 100 γ Cl, 0,002% плотного остатка. Хлориды могут быть задержаны введением Ag_2CO_3 до перегонки. И. Рысс

10800. Доказательство существования аниона HCl_2^-. Соединение $CsHCl_2$. Уэст (Evidence for the hydrogen dichloride anion: the compound $CsHCl_2$. West Robert), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 16, 4568—4569 (англ.)

При пропускании HCl через конц. водн. р-р CsCl при охлаждении выпадает светло-желтый кристаллич. осадок в виде анизотропных игл состава $CsCl \cdot HCl$ (I). При сушке в вакууме I разлагается, но может быть высушен при 30° в токе HCl (газа). Кристаллы I в маточном р-ре имеют вид правильных ромбич. призм с $2V \sim 70°$ и умеренным двулучепреломлением. Rb и K не образуют соединений, аналогичных I из-за меньшего радиуса их ионов.. Авторы считают, что I следует приписать ф-лу $CsHCl_2$ с анионом HCl_2^-. Анион HCl_2^-, аналогично аниону HF_2^-, образуется за счет водородной связи Cl—H....Cl⁻. И. Слоним

10801. Изучение систем с концентрированной перекисью водорода. Сообщение 13. К изучению свойств перекисных соединений цинка. Макаров С. З., Ладейнова Л. В., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 2, 139—142

Исследование системы $Zn(OH)_2—H_2O_2—H_2O$ методом растворимости в интервале т-р от —20 до 30° показывает наличие ряда твердых фаз: $ZnO_2 \cdot 2H_2O$ (I); $ZnO_2 \cdot 1{,}5H_2O$ (II); $ZnO_2 \cdot H_2O$ (III); $ZnO_2 \cdot 0{,}5H_2O$ (IV); ZnO_2 (V); $ZnO_2 \cdot 0{,}5H_2O_2 \cdot H_2O$ (VI); $ZnO_2 \cdot 2H_2O_2$ (VII) и $ZnO_2 \cdot H_2O_2$. Все они, за исключением IV. устойчивы только с равновесными им жидкими фазами. Для I—

VII т-ры существования равны соответственно 30, 30, 20, —10, 0, —10, —20; пределы конц-ии H_2O_2 3,0—5,0; 17,0—18,0; 22,0—23,0; 22,0—23,0; 43,0—44,0; 41,0—42,0; 72,0—73,0. При обезвоживании различных твердых фаз над конц. H_2SO_4 при комнатной т-ре на воздухе при 60° или в вакууме при 50° конечным продуктом является **IV**. Дальнейшее высушивание **IV** при 110° не дает безводн. **V** и сопровождается разложением. Термич. анализом установлено, что разложение **IV** с выделением воды и активного O_2 наступает при 180—190°. Сообщение 12 см. РЖХим, 1957, 73911. И. Слоним

10802. Исследование с применением O^{18} реакции нитрата двухвалентной ртути с гидроксил-ионом. Характеристика основных нитратов двухвалентной ртути. Бернстейн, Парс, Блументал (O^{18} study of the reaction of hydroxide with mercury (II) nitrate. Characterization of basic nitrates of mercury (II). Bernstein Richard B., Pars Harry G., Blumenthal Doris C.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 7, 1579—1584 (англ.)

Изотопный обмен O^{18} между HgO (I) и H_2O при комнатной т-ре пренебрежимо мал. При р-ции $Hg(NO_3)_2$ (II) с OH^-, содержащими природное отношение изотопов, осадок I обогащается O^{16}. Характер зависимости изотопного состава I от условий смешения реагентов при применении NaOH и H_2O, обогащенных O^{18}, объяснен промежуточным образованием $Hg_3O_2(NO_3)_2 \cdot H_2O$ (III); изотопный состав I, образующегося при гидролизе III, в основном определяется составом расходующейся при гидролизе воды. Осадок III выделен введением $Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$ в H_2O, промыванием CH_3COOH и сушкой при комнатной т-ре; другой способ получения III заключается во введении 1 н. NaOH в избыток 5 *M* II и промывании осадка спиртом. При промывании водой при комнатной т-ре III гидролизуется до желтой I. $HgOHNO_3$ (IV) получается медленным испарением р-ра Hg в 16 н. HNO_3; бесцветные большие кристаллы IV промываются абс. спиртом и сушатся на воздухе. IV негигроскопичен, не растворяется в холодной воде и не реагирует с ней; в кипящей воде IV превращается в красную I. Белый высокодисперсный $Hg_3O_2(NO_3)_2$ (V) образуется при нагревании III до 90—100° в течение 1 часа или при высушивании III над $CaCl_2$; при промывании III водой при комнатной т-ре образуется желтая I. Равновесное давление пара в смеси III и V близко к 17 *мм* рт. ст. при 25°. В спектре комб. расс. р-ра III наблюдена исчезающая при введении HNO_3 линия 354 *см*$^{-1}$, соответствующая связи Hg—O. Индивидуальность $Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$, III, IV и V доказана ИК-спектрами и дебаеграммами. И. Рысс

10803. Изучение сплавов лантана с алюминием. Гом-Ман, Коэн (Étude des alliages lanthanealuminium. Gaume-Mahn Françoise, Cohen Micheline), J. rech. Centre nat rech. scient., 1957, № 38, 64—71 (франц.)

Для получения сплавов Al с La металлич. Al и La помещают в тигле из Al_2O_3 в индукционную печь и нагревают при давл. 10^{-4} *мм* рт. ст. до 1200—1500°. Продукт взаимодействия металлов содержит их соединения состава La_3Al_2, LaAl, $LaAl_2$ и $LaAl_4 \cdot La_3Al_2$ имеет т. пл. 700°, ϱ 5,4 ± 0,1 и слабо парамагнитен (χ_g $0{,}40 \cdot 10^{-6}$ при 20°). Т. пл. LaAl 859°, ϱ 5,1 ± 0,1, $\chi_g = 0{,}66 \cdot 10^{-6}$ при 20°. $LaAl_2$ имеет т. пл. 1414°, ϱ 4,4 ± 0,1 и $\chi_g = 0{,}43 \cdot 10^{-6}$ при 20°. Это в-во кристаллизуется очень медленно и потому имеет рыхлую структуру и содержит примесь $LaAl_4$. Это последнее соединение имеет кристаллы гексагон. структуры, плавится при 1222° и является диамагнитным ($\chi_g = -0{,}54 \cdot 10^{-6}$ при 20°). $LaAl_4$ имеет α- и β-модификации; 1-я из них устойчива ниже 810 ± 10°. Превращение $\alpha \rightarrow \beta$ сопровождается контракцией. Сплавы Al с содержанием La до 5% готовят сплавлением металлов, покрытых флюсом из хлоридов щел. и щел.-зем. металлов, при 750—800°. Сплавление производят в графитовых тиглях при перемешивании расплава Mo-стержнем; для получения однородных сплавов необходимо двукратное сплавление. Расплавленный металл медленно выливают в железную изложницу, нагретую до 150°. Охлажденные слитки отжигают 5 час. при 550°, закаливают в воде, а затем выдерживают при 150° 24 часа. Твердый р-р La в Al может содержать до 0,25% La. Небольшие добавки La лишь незначительно улучшают механич. свойства Al. По предположению авторов, введение 3-го компонента, напр. Mg, может оказать на механич. свойства Al благоприятное влияние. Н. Полянский

10804. О новом препаративном методе получения летучих хлоридов. Кёстер (Über eine neue präparative Methode zur Darstellung flüchtiger Chloride. Köster Alfred), Angew. Chem., 1957, 69, № 17, 563 (нем.)

Для получения хлоридов кремний, титан, бор или ферросилиций размалывают в токе сухого Cl_2 в вибрационной мельнице. При размоле в токе Cl_2 технич. кремния р-ция идет чрезвычайно энергично, иногда даже с воспламенением. Из охлаждаемых льдом с солью выходящих газов в конденсаторе выделяется $SiCl_4$ (с выходом 96%) и некоторое кол-во Si_2Cl_6. Кремний, размолотый на воздухе или в атмосфере очищ. Ar, не реагирует с Cl_2. Большую реакционную способность свежеобразующейся поверхности Si автор объясняет «механо-хим. эффектом» — образованием при разрыве валентных связей Si-решетки поверхности, обладающей «радикалоподобными» свойствами. Если размол ведется на воздухе, то образующаяся новая поверхность Si сразу покрывается окисным или нитридным слоем; в атмосфере Ar также быстро происходит дезактивация поверхности. И. Слоним

10805. О гидрировании галогенидов элементов главной подгруппы V группы. VII. Получение AsH_3 (SbH_3, BiH_3) из $AsCl_3$($SbCl_3$, $BiCl_3$). Виберг, Мёдритцер. **VIII. «Фосфоанилин» $C_6H_5PH_2$.** Виберг, Нёт. **IX. As-гомологи анилина и дифениламина. X. «Стибиоанилин» $C_6H_5SbH_2$. XI Sb-гомолог дифениламина. XII. К вопросу о существовании Bi-гомологов анилина и дифениламина. XIII. As-гомологи пиперидина и пирролидина.** Виберг, Мёдритцер (Über die Hydrierung von Halogenverbindungen der 5. Hauptgruppe. VII. Zur Darstellung von AsH_3(SbH_3, BiH_3) aus $AsCl_3$($SbCl_3$, $BiCl_3$). Wiberg Egon, Mödritzer Kurt. VIII. Zur Kenntnis des «Phospho-Anilins» $C_6H_5PH_2$. Wiberg Egon, Nöth Heinrich. IX. Zur Kenntnis der Arsen-Homologen des Anilins und Diphenylamins. X. Zur Kenntnis eines «Stibio-Anilins» $C_6H_5SbH_2$. XI. Zur Kenntnis eines Antimon-Homologen des Diphenylamins. XII. Zur Frage der Existenz von Wismut-Homologen des Anilins und Diphenylamins. XIII. Zur Kenntnis von Arsen-Homologen des Piperidins und Pyrrolidins. Wiberg Egon, Mödritzer Kurt), Z. Naturforsch., 1957, **12b**, № 2, 123—125, 125—126, 127—128, 128—130, 131—132, 132—134, 135—136 (нем.)

VII. При смешении охлажденных (жидкий азот) эфирных р-ров $AsCl_3$ и $LiBH_4$ (I) (мол. отношение (МО) ~1 : 4) протекает р-ция, приводящая к образованию при —80° AsH_3 (выход 93%): $AsCl_3 + 3LiH \cdot BH_3 \rightarrow AsH_3 + 3BH_3 + 3LiCl$. В случае $LiAlH_4$ (II) (МО ~ 1 : 3) образование AsH_3 наблюдается при —90° (выход 84%). В аналогичных условиях смешение $SbCl_3$ с I или II при тех же МО, что и для $AsCl_3$, приводит к образованию при —70° и —95° SbH_3 (выходы 89 и 82%). Однако в этом случае наблюдается частич-

ное разложение образовавшегося SbH_3 (Sb-зеркало на стенках реакционного сосуда). Описанным выше методом авторам не удалось получить BiH_3; последний уже при —115° разлагается с образованием элементарного Bi и H_2.

VIII. При смешении эфирных р-ров (при 0°) $(C_6H_5)PCl_2$ и I (МО 1 : 2) образуется твердое белое соединение, состав которого на основании криоскопич. определений мол. веса может быть выражен ф-лой $C_6H_5PH_2BH_3$ (давление паров при 20° составляет 45 *мм* рт. ст., т. пл. 32,5°), а процесс описан ур-нием $C_6H_5PCl_2 + 2LiH \cdot BH_3 \rightarrow C_6H_5PH_2 \cdot BH_3 + CH_3 + 2LiCl$. При нагревании до 100° $C_6H_5PH_2 \cdot BH_3$ распадается на $C_6H_5PH_2$ и BH_3. Наряду с этим в небольшом кол-ве имеет место распад $C_6H_5PH_2BH_3$ на C_6H_5PBH и H_2. При смешении охлажденных до т-ры жидкого азота эфирных р-ров $C_6H_5PCl_2$ и I (МО 1 : 1) при —80° образуется $C_6H_5PClH \cdot BH_3$. Исследование продуктов гидролиза $C_6H_5PClH \cdot BH_3$ при —30° и комнатной т-ре дает основание предположить наличие внутримолекулярной перегруппировки по схеме $C_6H_5(Cl)PH...BH_3 \rightarrow C_6H_5—PH \overset{..}{-} BH_2 + HCl$, наступающей после 4,5- и 2-часового выстаивания р-ра. При выпаривании р-ра, содержащего $C_6H_5PH \overset{..}{-} BH_2$ (фенилборфосфен), образуется твердое желтоватое нелетучее, нерастворимое в H_2O и C_6H_6 высокомолекулярное соединение состава $(C_6H_5P \overset{..}{-} BH)_x$ (фенилборфосфин).

IX. При медленном нагревании охлажденного до т-ры жидкого азота эфирного р-ра $C_6H_5AsCl_2$ и I (МО ~ 1 : 3) при —65° протекает р-ция: $C_6H_5AsCl_2 + 2LiH \cdot BH_3 \rightarrow C_6H_5AsH_2 + 2BH_3 + 2LiCl$. Выход продукта 70%. $C_6H_5AsH_2$ дистиллируется при комнатной т-ре в виде бесцветного прозрачного масла с т. пл. от — 48 до —47°. Аналогично протекает р-ция между $C_6H_5AsCl_2$ и II (МО ~ 1 : 2), т-ра выделения LiCl (помутнение р-ра) —75°, выход 21%. $C_6H_5AsH_2$ (арсилин или арсоанилин) под действием O_2 легко окисляется до C_6H_5AsO (т. пл. 145°), под действием эфирного р-ра йода — до $C_6H_5AsJ_2$. Аналогично протекает р-ция между $(C_6H_5)_2AsCl$ и I (МО 1 : 1,5, т-ра выделения LiCl —60°). Образующийся при этом $(C_6H_5)_2AsH$ (дифениларсин) является бесцветным прозрачным маслом с т. пл. —17° (выход 60%), легко окисляющимся кислородом до $(C_6H_5)_2AsOOH$ (т. пл. 172°). При действии на эфирный р-р $(C_6H_5)_2AsH$ эфирного р-ра Br_2 образуется $(C_6H_5)_2AsBr_3$ (т. пл. 128°). В случае II (МО ~ 1 : 2) р-ция образования $(C_6H_5)_2AsH$ протекает при —75°.

X. При медленном нагревании охлажденной до т-ры жидкого азота эфирной смеси $C_6H_5SbJ_2$ и I (МО ~ 1 : 2,5) наблюдается сильное выделение BH_3 и образование прозрачной бесцветной маслянистой жидкости (т. пл. от —40 до —38°) состава $C_6H_5SbH_2$ (III) (фенилстибин, стибилин или стибиоанилин, выход 42%). Аналогично протекает р-ция с II (МО 1 : 2,5, т-ра исчезновения желтой окраски реакционной смеси —60°, выход 24%). При нагревании до комнатной т-ры III разлагается на C_6H_5Sb и H_2. III легче окисляется, чем его гомологи $C_6H_5NH_2$, $C_6H_5PH_2$ и $C_6H_5AsH_2$. При действии O_2 на III образуется либо $C_6H_5Sb(OH)_2$, либо смесь C_6H_5SbO и $C_6H_5SbO(OH)_2$; при действии р-ра йода образуется $C_6H_5SbJ_2$. При конденсации эфирного р-ра III на суспензии избытка $C_6H_5SbJ_2$ и нагревании реакционной смеси наблюдается выделение H_2 и темного нерастворимого в эфире продукта состава C_6H_5Sb (стибиобензол), образование которого может происходить как по ур-нию $C_6H_5SbH_2 \rightarrow C_6H_5Sb + H_2$, так и по ур-нию $C_6H_5SbH_2 + J_2SbC_6H_5 \rightarrow 2C_6H_5Sb + 2HJ$. Образование C_6H_5Sb наблюдается также при стоянии эфирного р-ра III без доступа воздуха при комнатной т-ре. На основании того, что C_6H_5Sb нерастворим в $(C_2H_5)_2O$ и других органич. р-рителях, сделан вывод, что C_6H_5Sb в отличие от $(C_6H_5N)_2$, $(C_6H_5P)_4$ и $(C_6H_5As)_6$ является высокомолекулярным соединением $(C_6H_5Sb)_x$, чрезвычайно легко окисляющимся до $(C_6H_5SbO)_x$.

XI. При проведении аналогично описанной выше р-ции между $(C_6H_5)_2SbCl$ и I (МО ~ 1 : 3) выделение LiCl наблюдается при —60°. После отгонки всего летучего остатка и дальнейшем нагревании образовавшегося осадка до 120—130° получают бесцветное прозрачное масло с т. пл. от —3 до —2° состава $(C_6H_5)_2SbH$ (IV) (дифенилстибин, выход 65%). При р-ции между $(C_6H_5)_2SbCl$ и II (МО ~ 1 : 1,5) образование IV наблюдается при —75° (выход 22%). IV под действием O_2 легко окисляется до $(C_6H_5)_2SbOOH$ (белое тонкокристаллич. в-во с т. пл. > 250°), под действием Cl_2 — до $(C_6H_5)_2SbCl_3$ (белое кристаллич. в-во, т. пл. 176°), под действием J_2 — до $(C_6H_5)_2SbJ$, причем предполагается, что последний процесс протекает в две стадии: $(C_6H_5)_2SbH \xrightarrow[-HJ]{+1/2 J} 1/2[(C_6H_5)_2Sb]_2 \xrightarrow{+1/2 J_2} (C_6H_5)_2SbJ$. Исследование процесса разложения IV показало, что это соединение обладает склонностью к отщеплению H_2, причем образующийся при этом $(C_6H_5)_2SbH$ выделяется в виде продуктов диспропорционирования $(C_6H_5)_3Sb$, C_6H_5Sb и Sb.

XII. При медленном нагревании охлажденной до т-ры жидкого азота смеси $C_6H_5BiBr_2$ и I (МО ~ 1 : 4) при —70° наблюдается выделение H_2 и диборана и изменение окраски реакционной смеси. Анализ продуктов р-ции показывает, что в этом случае процесс протекает по ур-нию: $C_6H_5BiBr_2 + 2LiH \cdot BH_3 \rightarrow C_6H_5Bi + H_2 + 2BH_3 + 2LiBr$, где C_6H_5Bi и H_2 являются продуктами разложения неустойчивого $C_6H_5BiH_2$ (фенилвисмутин). В случае II процесс протекает аналогично (т-ра выделения BH_3 и H_2 —110°). Так же, как стибиобензол, C_6H_5Bi является высокомолекулярным соединением $(C_6H_5Bi)_x$, окисляющимся на воздухе с самовоспламенением и образованием C_6H_5BiO; Br_2 окисляет это соединение до $C_6H_5BiBr_2$. Аналогично при —65° протекает р-ция между $(C_6H_5)_2BiCl$ и I (МО ~ 1 : 2) и при —100° между $(C_6H_5)_2BiCl$ и II. Вместо ожидаемого $(C_6H_5)_2BiH$ образуются продукты его разложения $(C_6H_5)_2B$. и H_2. $(C_6H_5)_2Bi$ неустойчив и разлагается на $(C_6H_5)_2$, $(C_6H_5)_3Bi$ и C_6H_5Bi.

XIII. При медленном нагревании замороженной жидким азотом смеси эфирных р-ров $(CH_2)_5AsCl$ и I (МО ~ 1 : 2) при —50° протекает р-ция, сопровождающаяся выделением BH_3 и LiCl. Анализ продуктов р-ции показывает, что процесс протекает по ур-нию $(CH_2)_5AsCl + LiH \cdot BH_3 \rightarrow (CH_2)_5AsH + BH_3 + LiCl$, выход $(CH_2)_5AsH$ (арсопиперидин) составляет 77%. Аналогично протекает р-ция между $(CH_2)_5AsCl$ и II (МО ~ 3,5 : 1, т-ра выделения LiCl —60°, выход 77%). $(CH_2)_5AsH$ является бесцветной жидкостью с т. пл. от —13 до —11°, растворимой в органич. р-рителях и нерастворимой в H_2O; $(CH_2)_5AsH$ окисляется кислородом до $(CH_2)_5AsOOH$, йодом — до $(CH_2)_5AsJ$. При проведении описанной выше р-ции между $(CH_2)_4AsCl$ и I (МО ~ 1 : 1,5) образуется (при —60°) $(CH_2)_4AsH$ (арсопирролидин, выход 55%), легко окисляющаяся бесцветная жидкость, растворимая в органич. р-рителях и нерастворимая в H_2O, т. пл. от —29 до —28°. Часть VI см. РЖХим, 1957, 54139. М. Полтева

10806. **I. Изучение промежуточных соединений в ряду $Na_2S_2O_3—Na_2Se_2O_3$.** Барам О. М., Солдатов М. П., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 6, 1289—1293

Для получения Na_2SeSO_3 (I) кипятят 1 н. Na_2SO_3 с аморфным Se. Восстановительный потенциал системы ε возрастает и через 100—120 мин. делается постоянным. Осаждают из р-ра SO_3^{2-} с помощью Sr^{2+} и после упаривания и перекристаллизации получают призматич. кристаллы I размером до 1 *мм*. Сухой I и

конц. р-ры I со временем выделяют Se, разб. р-ры I устойчивы. Под действием к-т из р-ров I выпадает Se и выделяется SO_2; с $AgNO_3$ вначале образуется комплекс, а затем выпадает Ag_2Se. С Cd^{2+}, Pb^{2+} и Hg^{2+} I реагирует подобно тиосульфату; при р-ции с J_2 в толуоле образуется $(SO_3Na)SeSe(SO_3Na)$. Авторы отмечают сходство I и тиосульфата и предлагают для I ф-лу $SeNa(SO_3Na)$. Изомерное соединение Na_2SSeO_3 (II) образуется при кипячении Na_2SeO_3 с S. При этом ε падает, а через 30—40 мин. возрастает и, после небольшого минимума, принимает постоянное значение. Для получения чистого II кипячение прекращают через 20—25 мин. и осаждают SeO_3^{2-} в виде $SrSeO_3$; после двух перекристаллизаций получаются тетрагон. призмы II размером 1,5—2 *мм*. Сухой II и его р-ры устойчивы, под действием к-т выпадает S. В кислой среде II окисляет Cl^- до Cl_2; $AgNO_3$ отщепляет из II сульфидную S; J_2 реагирует с II как с тиосульфатом, что подтверждает для II структуру $SNa(SeO_3Na)$. При кипячении 1 *M* Na_2SeO_3 в 2 *M* NaOH с Se в р-ре появляются соединения Se(6+), и ε сильно падает. По-видимому, в р-ре образуется $Na_2Se_2O_3$, неустойчивый и разлагающийся за 1—1,5 часа. И. Слоним

10807. **О взаимодействии селеносульфата с селенистой кислотой.** **Яницкий И. В., Зелионкайте В. И.**, Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 6, 1349—1355

При вливании разб. р-ра K_2SeSO_3, содержащего K_2SO_3, в р-р H_2SeO_3 одновременно идут быстрые р-ции разложения селеносульфата $SeSO_3^{2-} + H^+ \rightarrow Se + HSO_3^-$ и образования селенополитионатов $H_2SeO_3 + 4SeSO_3^{2-} \rightarrow \rightarrow Se_2S_2O_6^{2-} + Se_3S_2O_6^{2-} + 3H_2O$ (1) и $H_2SeO_3 + 2SeSO_3^{2-} + +2SO_3^{2-} + 4^+ \rightarrow Se_2S_2O_6^{2-} + SeS_2O_6^{2-} + 3H_2O$. Среднее число атомов Se в молекуле образующихся селенополитионатов $n = 1,5—2,5$. Затем n возрастает, при достаточно высокой кислотности, приближаясь к 3, и вновь уменьшается вследствие медленно идущих р-ций $H_2SeO_3 + 3SO_3^{2-} + + 2H^+ \rightarrow SeS_2O_6^{2-} + SO_4^{2-} + 2H_2O$ и $SeS_2O_6^{2-} + H_2O \rightarrow \rightarrow SO_4^{2-} + SeSO_3^{2-} + 2H^+$. Разработан синтез диселенотетратионата калия $K_2Se_2S_2O_6 \cdot H_2O$ (I), основанный на р-ции (1). Р-р K_2SeSO_3 и K_2SO_3 вливают в охлажденный р-р H_2SeO_3, выдерживают 3 часа, отделяют Se, к р-ру прибавляют спирт и кристаллизуют I. Получена в кристаллич. виде соль $H_2Se_3S_2O_6$ — триселенопентатионат нитрона $(C_{20}H_{16}N_4)_2 \cdot H_2Se_3S_2O_6$ (II). Р-цию K_2SeSO_3 с H_2SeO_3 ведут в присутствии HCl и после отделения Se прибавляют разб. р-р ацетата нитрона. Выпадает желтый мелкокристаллич. осадок II, нерастворимый в воде, растворимый в спирте при 30—40°. И. Слоним

10808. **О строении метавольфраматов.** **Шотт, Харцдорф** (Zur Struktur der Metawolframate. **Schott G., Harzdorf C.**), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, 288, № 1-2, 15—23 (нем.)

Для метавольфрамат-иона были предложены ф-лы $[(W_3O_{10})_4]^{8-}$, $[H_2(W_3O_{10})_4]^{6-}$ и $[OH_4(W_3O_{10})_4]^{6-}$. Исследование изобарич. обезвоживания $Li_6[H_2(W_3O_{10})_4] \cdot aq$ (I), $Na_6[H_2(W_3O_{10})_4] \cdot aq$ (II) и $K_6[H_2(W_3O_{10})_4] \cdot aq$ (III) показало, что метавольфрамат-ион содержит только одну молекулу конституционной воды, что соответствует ф-ле $[H_2(W_3O_{10})_4]^{6-}$. Установлено, что при переходе от I к III и далее к $R_6[H_2(W_3O_{10})_4] \cdot aq$, где R—$[(C_2H_5)_3NH]^+$, $[(C_2H_5)_4N]^+$, $[C_6H_5N—C_2H_5]^+$ и $[C_{10}H_8N—C_2H_5]^+$, давление водяного пара возрастает, т. е. чем больше или чем сложнее построен катион, тем на более низкой гидратной ступени при сравнимых условиях существует соответствующий метавольфрамат. Кривые обезвоживания I, II и III имеют при 72—75° характеристич. изгиб, указывающий на изменение кристаллич. решетки. Точка превращения не зависит от катиона и от общего содержания воды в в-ве, поэтому изменение структуры может произойти только в метавольфрамат-ионе. I, II и III разлагаются с выделением WO_3 соответственно при 144, 190 и 208°; на этом основании сделан вывод, что устойчивость метавольфрамат-иона по отношению к термич. воздействию возрастает с ростом поляризующей способности катиона. Ю. Муромский

10809. **Получение некоторых уранилселенитов натрия.** **Клод** (Préparation de quelques uranyl-sélénites de sodium. **Claude Renée**, m-lle), C. r. Acad. sci., 1957, 245, № 3, 315—317 (франц.)

После растворения UO_2SeO_3 в р-ре Na_2SeO_3 (I) происходит кристаллизация $Na_2[UO_2(SeO_3)_2]$ (II). Комплекс II выделяется и при действии $UO_2(NO_3)_2$ на избыток конц. р-ра I; выше 450° II разлагается по ур-нию II → I + $Na_2U_2O_7$ (III) + $3SeO_2$ (IV). Нагреванием III и IV (в отношении 1 : 3,5) при 400° в запаянной трубке и удалением избытка IV при 400° получен $Na_2[U_2O_4(SeO_3)_3]$ (V), образующийся также при 300° по ур-нию $2UO_3$ + I + 2 IV → V. Разложение V протекает при 480—530° по ур-нию 2 V → IV + $Na_2[U_2O_5(SeO_3)_2]$ (VI), при 530—750° — по ур-нию VI → III + 2 IV.

И. Рысс

10810. **О получении и строении йодных кислот.** **Рипан Р., Дука А.**, Хим. ж. Акад. РНР, 1956, 1, № 1, 37—52

Кипячение насыщ. р-ра KJO_4 переводит его в р-р $K_2H_2J_2O_9$ (I). К-та $H_4[J_2O_9]$ (II) получена пропусканием тока CO_2 через теплый р-р $H_5[JO_6]$ (III) в течение 3—4 час. выпариванием р-ра досуха, растворением осадка в необходимом кол-ве воды, выпариванием до начала кристаллизации и охлаждением до комнатной т-ры. II в 60 раз менее растворима, чем III. По мнению авторов, в 0,01 н. р-ре II превращается в $H_8[J_2O_{11}]$ (IV). Кривые кондуктометрич. титрования р-рами KOH, $(CN_3H_5)_2 \cdot H_2CO_3$ и $AgNO_3$ показывают, что в III один ион H^+ отщепляется легче остальных четырех; при кондуктометрич. титровании 1/125 н. I 0,1 н. р-ром KOH перегиб соответствует образованию $K_4[J_2O_9]$, при титровании 0,02 н. I р-ром $AgNO_3$ — образованию $Ag_4[J_2O_9]$; в более конц. р-рах I или II реагируют с KOH, образуя KJO_4 и K_5JO_6. Авторы выражают строение III, II и IV ф-лами $H(H_4)[JO_6]$. $\cdot H_4[J(JO_4)O_5]$ и $H_8[J(JO_6)O_5]$ и предполагают возможность существования изополикислот промежуточного между IV и $H_{23}[J(JO_6)_6]$ состава. И. Рысс

10811. **Аммиакаты хлористого серебра, их получение и определение их состава. I.** **Кудрявцев Г. П.**, Научн. зап. Ужгородск. ун-т, 1957, 18, 21—26

Исследованы системы $AgCl—NH_3$ и $AgCl—NH_3—H_2O$ и установлено наличие аммиакатов состава $2AgCl \cdot \cdot 3NH_3$ и $AgCl \cdot 3NH_3$. Определен их эмпирич. состав, разработаны способы их получения и намечены границы областей их существования. По резюме автора

10812. **Образование внутрикомплексных соединений кальция с анионами органических кислот.** **Джонстон** (Chelation between calcium and organic anions. **Johnston H. W.**), N. Z. J. Sci. and Technol., 1956, B37, № 4, 522—537 (англ.)

На основании данных по электропроводности 0,02 н. р-ров при 20° сделан вывод, что Ca образует внутрикомплексные соединения с органич. к-тами. Комплексы с алифатич. одноосновными α-оксикислотами обладают незначительной устойчивостью, с двухосновными — несколько бо́льшей устойчивостью и с трехосновной лимонной к-той — самой большой устойчивостью. Из двухосновных к-т оксипроизводные дают наиболее прочные комплексы. Комплексообразование отмечается также в случае двухосновных ароматич. к-т, в частности фталевой, и совершенно не наблюдается в случае одноосновных ароматич. к-т. Дан обзор литературы (36 назв.) по комплексным соединениям Ca с простыми алифатич. и ароматич. к-тами. На основании собственных и литературных данных автор делает некоторые выводы относительно

того, с органич. анионами какого строения Ca может давать внутрикомплексные соединения. Е. Терентьева

10813. Исследование взаимодействия ионов галлия и оксалата в водном растворе. Савченко Г. С., Химия редких элементов, вып. 3, 1957, 57—72

Методами измерения э. д. с., электропроводности и оптич. плотности исследованы системы $GaCl_3—H_2C_2O_4—H_2O$, $GaCl_3—NaHC_2O_4—H_2O$ и $GaCl_3—Na_2C_2O_4—H_2O$. В интервале pH 1,6—7,4 наблюдается образование $Ga_2(C_2O_4)_3$ и комплексных ионов $[Ga(C_2O_4)_2]^-$ и $[Ga(C_2O_4)_3]^{3-}$. При равных условиях тенденция к комплексообразованию у Ga выражена сильней, чем у Al. По резюме автора

10814. Образование комплексов трехвалентных церия, лантана и гадолиния с фторид-ионами в водных растворах. Кьюри, Хьюгус, Латимер (The complexing of cerium (III), lanthanum (III) and gadolinium (III) by fluoride ions in aqueous solution. Kury J. W., Hugus Z. Z., Jr, Latimer W. M.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 7, 1021 (англ.)

Потенциометрически с помощью $Fe(2+)/Fe(3+)$-электрода определены константы равновесия K р-ций $M^{3+} + HF \rightleftarrows MF^{2+} + H^+$ в присутствии перхлоратов (ионная сила 0,50) при 25,00°. Величины K для M— Ce, La и Gd равны соответственно 1,6, 0,59 и 2,9. И. Рысс

10815. I. Исследование комплексных соединений неодима, празеодима и эрбия с лимонной кислотой спектрофотометрическим методом. Пешкова В. М., Громова М. И., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 6, 1356—1364

Р-ры цитратных комплексов готовились добавлением навески сухой лимонной к-ты (I) к р-ру хлоридов Nd, Pr или Er и исследовались спектрофотометрич. методом. В присутствии I максимумы поглощения (МП) Pr и Nd смещаются в длинноволновую сторону. С увеличением конц-ии I, а также в присутствии щелочи величина сдвига МП возрастает. В присутствии 200-кратного избытка I смещение МП Pr и Nd с увеличением pH р-ра происходит по ступенчатой кривой, что авторы связывают с наличием нескольких цитратных комплексов, существующих в определенных интервалах значений pH: 1—2; 2—3,5; 3,5—8,5 и 8,5—11,5. При этом pH начала существования очередного комплекса Nd находится в более кислой области, чем у Pr. По предположению авторов, для хроматографич. отделения Nd от Pr наиболее выгоден интервал pH 1,9—2,3, в котором существует 2-й комплекс Nd, но нет условий для образования этого комплекса у Pr. В отличие от Pr и Nd, Er при больших конц-иях I образует цитратные комплексы, достаточно устойчивые и в кислой среде. В присутствии I МП эрбия (379 *мμ*) не смещается в длинноволновую область, но появляется новый МП при 377,5 *мμ*, не смещающийся при возрастании конц-ии I или изменении pH р-ра. При низких значениях pH ионы Er^{3+} сосуществуют с цитратным комплексом. При pH > 2,34 наблюдается только 1 МП комплекса. Авторы считают, что устойчивые цитратные комплексы элементов иттриевой группы существуют при pH 1—5,0. Для элементов цериевой группы образование устойчивых комплексов начинается при pH ~1,9. Н. Полянский

10816. О комплексообразовании редкоземельных элементов. Серебренников В. В., Тычинская И. И., Чупахина Р. А., Тр. Томского ун-та, 1957, 145, 161—162

Комплексные катионы редкоземельных элементов (M) и гетероциклич. аминов (A), состава $MA_n]^{3+}$ реагируют с водн. р-ром тетрароданомеркуроата аммония по ур-нию $2[MA_n]Cl_3 + 3(NH_4)_2[Hg(CNS)_4] = 6NH_4Cl + [MA_n]_2[Hg(CNS)_4]_3$. Смешением водн. р-ров хлоридов La, Nd, Pr, Er с р-рами антипирина (Ant) или пирамидона (Pir) и затем с р-ром $(NH_4)_2[Hg(CNS)_4]$ получены светло-коричневый $[LaAnt_6]_2[Hg(CNS)_4]_3$, зеленый $[LaPir_3]_2[Hg(CNS)_4]_3$, сиреневые $[NdAnt_6]_2[Hg(CNS)_4]_3$ и $[NdPir_3]_2[Hg(CNS)_4]_3$ зеленые $[PrAnt_6]_2[Hg(CNS)_4]_3$ и $[PrPir_3]_2[Hg(CNS)_4]_3$ и коричневый $[ErAnt_3]_2[Hg(CNS)_4]_3$. Все полученные соединения выпадают в осадок в виде клейкой массы и после высыхания легко растираются в порошок. Они нерастворимы в воде, C_6H_6, ацетоне и эфире, но хорошо растворяются в пиридине. Меньшее кол-во молекул Ant, координированных вокруг атома Er, сравнительно с кол-вом, координированных вокруг La, Pr и Nd, авторы объясняют меньшим ионным радиусом иона Er^{3+}. И. Слоним

10817. Электронографическое исследование молибденовых гетерополикислот германия. Шахова З. Ф., Тищенко Г. Н., Моторкина Р. К., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 5, 1118—1124

Сняты спектры поглощения и электронограммы германомолибденовой гетерополикислоты (I), германованадиймолибденовой гетерополикислоты (II) и гетерополисини (III), полученной из II восстановлением солью Мора. I и II не имеют максимумов поглощения в интервале длин волн 220—1100 *мμ*; спектр поглощения III в УФ-области аналогичен спектру II, в видимой области имеется максимум при 835 *мμ*. Электронограммы I, II и III весьма сходны между собой и сильно отличаются от электронограмм молибдатов. I, II и III кристаллизуются в куб. сингонии, параметры элементарной ячейки соответственно 23,05; 23,10 и 23,16 А. Авторы считают, что I, II и III обладают одинаковым типом тонкой структуры. При образовании II V изоморфно замещает Mo в гетерополианионе; состав II следует выражать ф-лой $H_8[GeMo_{10}V_2O_{40}]$. III изоструктурна исходной гетерополикислоте и содержит лишь несколько ионов Mo низшей валентности. Очевидно, при мягком восстановлении гетерополианион не разрушается, появление максимума на кривой поглощения связано с усилением поляризационных явлений. И. Слоним

10818. Цирконилщавелевая кислота и ее получение. Зайцев Л. М., Шубочкин Л. К., Бочкарев Г. С., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 4, 980—981

В результате сливания конц. спирт. р-ров $H_2C_2O_4$ (I) и $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ получен белый мелкокристаллич. осадок цирконилщавелевой к-ты $H_2[ZrO(C_2O_4)_2]$ (II). Для получения II с большим выходом необходим 4—5-кратный избыток I. К-та II содержит 1—3 молекулы кристаллизационной воды, гидролизуется водой с образованием основных цирконилоксалатов, вытесняет CO_2 из р-ров карбонатов, растворима в H_2O (водн. р-ры неустойчивы из-за гидролиза), растворима в водн. р-рах оксалатов без гидролиза. При титровании II щелочью наблюдаются 2 точки эквивалентности: первая при 2 *экв* щелочи — результат нейтр-ции двух протонов II, вторая при 4 *экв* щелочи соответствует нейтр-ции I, выделившейся в результате гидролиза. Кривая термич. разложения моногидрата I характеризуется двумя эффектами: обезвоживанием II при 200—220° и разложением II при 320—350° с образованием ZrO_2. Б. Видершайн

10819. Теллур и комплексные соединения. Яковлева В. С., Троицкий Б. П., Уч. зап. Ленингр. гос. пед. ин-т им. А. И. Герцена, 1957, 140, 79

Сплавлением $CuSO_4$ с $CuTeO_3$ и $CuSO_4$ с TeO_2 получен $Cu_2[CuTeO_3(SO_4)_2]$ (I). Образование I установлено также в системах $H_2TeO_3—CuSO_4—H_2O$ и $CuTeO_3—CuSO_4—H_2O$. Получены и исследованы этилендиаминовые и аквоэтилендиаминовые производные I. Показа-

но, что соединения TeX_4 (X—Cl, Br и J) в бензольных р-рах имеют состав $(TeX_4)_3$. В. Штерн

10820. Комплексы молибдена с органическими аддендами. Шпенглер, Генсхеймер (Organische Komplexverbindungen des Molybdäns. Spengler G., Gänsheimer J.), Angew. Chem., 1957, **69**, № 16, 523—529 (нем.)

Обзор. Библ. 61 назв. В. Ш.

10821. Исследование внутрикомплексных соединений уранила с дикетонами. I, II, III. Исидатэ, Яманэ (β-ジケトン－ウラニルキレート化合物の研究（第報）．石館守三，山根靖弘），薬學雜誌. Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1957, **77**, № 4, 386—391; 391—395; 396—400 (японск.; рез. англ.)

I. Исследованы состав, спектры поглощения и устойчивость внутрикомплексных соединений UO_2^{2+} с бензоилацетоном **(I)**, дибензоилметаном **(II)**, 2-фуроилбензоилметаном **(III)** и ω-изоникотинилбензоилметаном **(IV)**. Установлено, что в комплексах с **I—IV** отношение UO_2^{2+} : β-дикетон (*г*) равно 1 : 2; комплексы с **I** и **II** содержат 2,5, а с **III** 1,5 молекулы кристаллизационной воды. Соединения растворимы в органич. р-рителях (спиртах, эфире и пиридине) и умеренно растворимы в воде. УФ-спектры поглощения в этаноле имеют μ (макс.) для комплексов с **I, II, III** и **IV** соответственно при 375 (ε 6300), 395 (ε 16 500), 404 (ε 23 300) и 400 *м*μ (ε 17 700). ε увеличивается с перемещением μ (макс.) в длинноволновую область. Устойчивость комплексов изменяется в ряду **I, II, III, IV** и возрастает с повышением конц-ии этанола.

II. Исследованы соединения UO_2^{2+} с *о*-**(V)**, *м*-**(VI)** и *n*-нитродибензоилметаном **(VII)** и с *м*-**(VIII)** и *n*-аминобензоилметаном **(IX)**. Образуются соединения с *г*, равным 2 : 1. Комплексы с **VI** и **VII** содержат 1,5 молекулы кристаллизационной воды, остальные не содержат. Соединения растворимы в спиртах, эфире и пиридине. μ (макс.) УФ-спектров поглощения в р-ре в этаноле для комплексов с **V, VI, VII, VIII** и **IX** лежат соответственно при 390 (ε 12 300), 400 (ε 15 000), 406 (ε 16 400), 400 (ε 16 400) и 410 *м*μ (ε 30 000). Устойчивость возрастает в ряду **V, VII, VIII** и **VI**.

III. Исследованы соединения UO_2^{2+} с *о*-**(X)**, *м*-**(XI)** и *n*-метоксидибензоилметаном **(XII)**. Образуются соединения с *г*, равным 2 : 1, соединения кристаллизационной воды не содержат, растворимы в спиртах, эфире и пиридине. μ (макс.) УФ-спектров поглощения комплексов **X, XI** и **XII** лежат при 400 (ε 14 500), 400 (ε 16 800) и 404 *м*μ (ε 20 900). Устойчивость изменяется в порядке **X, XII** и **XI**; комплексы менее устойчивы, чем соответствующие соединения с **V—VII**, т. е. соединения с электроннодонорными группами в качестве заместителей менее устойчивы, чем соединения с электронноакцепторными группами. Резюме автора

10822. Спектрофотометрические исследования систем уранил — мочевина, уранил — тиомочевина и уранил — гуанидин в абсолютном этиловом спирте. Джентайл, Талли (Spectrophotometric studies of uranyl-urea-thiourea and- guanidine systems in absolute ethyl alcohol. Gentile Philip S., Talley Lawrence H.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 16, 4296—4297 (англ.)

На основании анализов спектров поглощения и применения метода непрерывных изменений установлено, что уранил образует с мочевиной и тиомочевиной в абс. спирте только комплексы состава 1 : 2. Выделен комплекс $UO_2(NO_3)_2 \cdot [CO(NH_2)_2]_2$, т. пл. 203—205°. С гуанидином уранил образует комплекс состава 1 : 1. М. Дяткина

10823. Новые исследования комплексных соединений рения. Ежовская-Тшебятковская (Neuere Untersuchungen von Komplexverbindungen des Rheniums. Jezowska-Trzebiatkowska Boguslawa), Chem. Technik, 1957, **9**, № 8, 470—473 (нем.)

Краткий обзор работ автора. Библ. 11 назв. В. Ш.

10824. Исследование комплексов трехвалентного железа с глюконовой кислотой. Вилла, Магарян (Contribution à l'étude des complexes ferri-gluconiques. Villa L., Magarian S.), Bull. Assoc. franç. chimistes inds cuir, 1957, **19**, № 4, 80—90 (франц.)

Показано, что глюконовая к-та **(I)**, подобно другим оксикислотам, образует с Fe(3+) комплексы и препятствует осаждению Fe(3+) щелочами. При отношении **I** : Fe(3+) = 0, ¼ и ½ осаждение $Fe(OH)_3$ происходит при pH соответственно 2,18, 3,7 и 4,1; при отношении **1** : Fe(3+) > ¾ не происходит осаждения Fe(3+) щелочью. Комплексообразование становится заметным, начиная от pH 1,5, и очень сильно выражено при pH 5. Изучалась оптич. плотность р-ров $Fe(ClO_4)_3$ в присутствии $HClO_4$ без **I** и в смеси с **I**. Методом непрерывных изменений показано образование комплекса FeG (G — анион **I**), определена (при pH 2,6 и ионной силе 0,1) его кажущаяся константа устойчивости $K = 3{,}4 \cdot 10^{-5}$. При pH ≥6 образуется комплекс FeG_2. Л. Волштейн

10825. Тионитрозиламинокомплекс никеля. Вейсс (Über einen Thionitrosyl-amin-Komplex des Nickels. Weiss Johannes), Z. Naturforsch., 1957, **12b**, № 7, 480—481 (нем.)

При смешении р-ров $Ni(NS)_4$ и En в ацетоне выпадает нерастворимый практически во всех р-рителях комплекс $Ni(NS)_2(En)_2$ **(I)**. Магнитная восприимчивость **I** соответствует наличию двух непарных *d*-электронов. Предположено, что **I** является октаэдрич. комплексом с $4s4p^34d^2$-связями. И. Рысс

10826. Тионитрозилцианокомплекс никеля. Вейсс (Über einen Thionitrosyl-cyano-Komplex des Nickels. Weiss Johannes), Z. Naturforsch., 1957, **12b**, № 7, 481 (нем.)

Для получения $K[Ni(CN)_2H(NS)_2]$ **(I)** $K_4[Ni_2(CN)_6]$ и N_4S_4 кипятят в метаноле; после охлаждения р-р фильтруют и фильтрат испаряют в вакууме; остаток экстрагируют ацетоном, и **I** осаждают осторожным прибавлением бензола. Очистку **I** производят переосаждением из спирта. **I** диамагнитен как в твердом состоянии, так и в р-ре; ИК-спектр **I** указывает на наличие связи N—H. Вероятное строение **I** $K[(NC)_2Ni \leftarrow S{=}N{-}S{-}NH]$ или $K[(NC)_2Ni{-}S{-}NH{-}S{=}N]$, с плоской конфигурацией комплекса Ni(2+). И. Рысс

10827. Комплексы Ni(2+) и Pd(2+) с имидами. Камби, Каноника, Де-Леоне (Complessi di Ni'' e Pd'' con le immidi. Cambi Livio. Canonica Luigi, De Leone Ruggero), Atti Acad. naz. Lincei. Rend. Cl. sci. fis., mat. e natur., 1955, **18**, № 5, 467—472 (итал.)

В развитие работы, опубликованной ранее (Cambi, Tremolada, Gazz. chim. ital., 1935, **65**, 322), измерены магнитные восприимчивости ряда комплексных соединений Ni(2+) и Pd(2+), содержащих различные имиды и некоторые простейшие амины в качестве аддендов. Обсуждается структура таких комплексных соединений. Описаны их синтезы и приведены их анализы. Д. Б.

10828. О комплексных ацидонитрозосоединениях рутения. Звягинцев О. Е., Старостин С. М., Ж. неорган. химии, 1957, **2**, № 6, 1281—1288

$RuNO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ **(I)** получен пропусканием газообразных RuO_4 и NO в 8%-ный р-р HNO_3 при комнатной т-ре. Таким же путем, но при конц-ии HNO_3 12—15%, получается $RuNO(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ **(II)**, **I** и **II** хими-

чески устойчивы, не дают р-ций на Ru с тиомочевиной, тиоанилидом и 2-меркаптобензтиазолом; легко растворимы в воде, спирте и ацетоне. Р-ры I и II имеют кислую р-цию. Для I при 25° и разбавлении $v = 1000$ мол. электропроводность $\lambda = 212$ *ом*$^{-1}$ см^2; для II при $v = 1000$ и 25° $\lambda = 297$ *ом*$^{-1}$ *см*^{2}, при $v = 20$ и 1° $\lambda = 35$ *ом*$^{-1}$ *см*^{2}. I и II диамагнитны: для I $\chi_M = -44 \cdot 10^{-6}$; для II $\chi_M = -63{,}6 \cdot 10^{-6}$. Действием избытка CH_3COOH на II получен темно-коричневый $RuNO(CH_3COO)_2$ (III), нерастворимый в воде, растворимый в спирте, ацетоне, эфире, CH_3COOH, р-ре NH_3. III диамагнитен. В р-ре III и CH_3COONa в CH_3COOH при 100° образуется коричневая паста, из которой ацетоном извлекается соль комплексной к-ты $Na[RuNO(CH_3COO)_3] \cdot H_2O$ (IV). Коричневый кристаллич. IV растворяется в воде, спирте, CH_3COOH. В р-ре IV при $v = 1000$ и 25° $\lambda = 64{,}4$ *ом*$^{-1}$ *см*^{2}, что соответствует диссоциации IV на 2 иона. Восприимчивость IV $\chi_M = -76{,}1 \cdot 10^{-6}$. Пропусканием паров RuO_4 и NO в 10%-ный р-р $H_2C_2O_4$ и получен малиново-красный р-р $H_2[RuNO(C_2O_4)_2]$ (V), кристаллизующийся из воды с одной молекулой H_2O. Безводн. V диамагнитен, растворяется в воде при нагревании, в органич. р-рителях не растворяется. При $v = 1000$ и 25° $\lambda = 410$ *ом*$^{-1}$ *см*^{2}, при $v = 12{,}5$ и 5° $\lambda = 63{,}0$ *ом*$^{-1}$ *см*^{2}. Ru не осаждается из V обычными осадителями. Действием NH_3 и металлич. Mg получены соли V: $(NH_4)_2[RuNO(C_2O_4)_2]$ (VI) и $Mg[RuNO(C_2O_4)_2]$ (VII). Соль VI растворима в воде и нерастворима в органич. р-рителях, термически неустойчива; при $v = 1000$ и 25° $\lambda = 226$ *ом*$^{-1}$ *см*^{2}, что соответствует диссоциации на 3 иона. Темно-коричневые кристаллы VII нерастворимы в воде, спирте и ацетоне, термически устойчивы. VI и VII диамагнитны. V может быть получен из $H[Ru(C_2O_4)_2] \cdot 2{,}5H_2O$ (VIII) р-цией с NO. К-та VIII синтезирована действием избытка $H_2C_2O_4$ на р-р $RuCl_3$. VIII окрашена в черно-зеленый цвет, хорошо растворима в воде, сильно парамагнитна. Для р-ров VIII при $v = 1000$ и 19,6° $\lambda = 161$ *ом*$^{-1}$ *см*^{2}. Диамагнетизм всех полученных нитрозосоединений указыват на то, что валентность Ru в них равна, по-видимому, 2. Авторы отмечают особую прочность связи Ru—NO. Прочность нитрозосоединений может объяснить трудность удаления радиорутения из р-ров, получаемых при переработке ядерного горючего. И. Слоним

10829. **Идентификация ионов рутения в водных растворах. Кейди, Конник** (Identification of ruthenium species in aqueous solution. Cady Howard H., Connick Robert E.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 15, 4242—4243 (англ.)

Для определения заряда *a*, приходящегося на один атом Ru в содержащихся в р-ре ионах, и величины заряда ионов *b* насыщают р-ром ионообменную смолу дауэкс-50, а затем элюируют Ru разб. р-ром $Ce(ClO_4)_3 + HClO_4$. Опыты ставят при двух различных pH, выбираемых так, чтобы большая часть ионообменной смолы была в H-форме и почти весь Ru сорбировался из р-ра. По кол-ву H^+ и Ce^{3+}, заместивших Ru при элюировании, определяют *a*; величину *b* находят из зависимости степени обмена Ru на H^+ от pH р-ра. Отношение *b*/*a* указывает число атомов Ru в ионе, т. е. степень полимеризации. Метод может быть применен к изучению комплексообразования и в других системах, содержащих смеси комплексных ионов. И. С.

10830. **Металлы платиновой группы. IV. Исследование физико-химических свойств аморфного OsO_4 (I). V. Получение $[Ru(NH_3)_4(OH)Cl]Cl \cdot 2H_2O$. Аояма, Ватанабэ** (白金族元素の研究. 第4報. 無定形四酸化オスミウムの物理化學的性質について. 第 5 報. ルテニウムレッド (ruthenium (III)-tetrammine hydroxochlorochloride $[Ru(NH_3)_4(OH)Cl]Cl\ 2H_2O$) の製法について. 青山新一, 渡邊淸), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, 76, № 9, 970—972; 1956, 77, № 1, 37—40 (японск.)

Часть III см. РЖХим, 1957, 27192.

10831. **Комплексные соединения двухвалентной платины с изомерными α- и β-пиколинами, α- и β-пиколиновые соединения платины. Сообщения I и II. Иванова М. И.**, Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 6, 1317—1323; 1324—1331

I. Взаимодействием на холоду K_2PtCl_4 (I) с α- и β-пиколинами (α-Pic и β-Pic) получены соответственно *цис*-[Pt2α-PicCl$_2$] (II) и *цис*-[Pt2β-PicCl$_2$] (III), светло-желтые, плохо растворимые в воде, растворимые в нагретом спирте и расплавленном феноле. β-Pic реагирует с I значительно быстре, чем α-Pic, и выход III больше, чем выход II. Изучались кривые нагревания II и III с дифференциальной записью (пирометр Курнакова); при 205° для II и III наблюдался экзотермич. эффект, рассматриваемый автором как результат перехода II и III в *транс*-изомеры.

II. При нагревании (80°) III с избытком водн. р-ра β-Pic получен белый осадок [Pt4β-PicCl$_2$]·3H$_2$O (IV). Из IV и I получен светло-розовый осадок [Pt4β-Pic][PtCl$_4$]. Внедрение α-Pic при нагревании с II идет труднее, чем при р-ции β-Pic с III; образуется р-р, содержащий [Pt4α-Pic]Cl$_2$ (V). К отфильтрованному р-ру V добавлялся I, получался розовый осадок [Pt4α-Pic][PtCl$_4$]. При нагревании р-ра IV с конц. HCl происходит йоргенсеновское расщепление IV и образуется желтый осадок *транс*-[Pt2β-PicCl$_2$] (VI) с выходом > 90%. Аналогичное расщепление V идет значительно труднее, образуется серо-зеленоватый осадок *транс*-[Pt2α-PicCl$_2$] (VII) с выходом 30—40%. Конфигурация VI установлена действием тиомочевины (Thio), получен белый осадок [Pt2β-Pic2Thio]Cl$_2$. Кривые нагревания VI и VII не дали экзотермич. эффекта, что рассматривается как доказательство их *транс*-конфигурации. Л. В.

10832. **Исследование сравнительной способности к образованию хлорокомплексов солями меди, кобальта и железа в ацетоне. Гажо** (Skúmanie pomernej tendencie tvorby chlorokomplexov meďnatých, kobaltnatých a železitých v acetóne. Gažo Ján), Chem. zvesti, 1957, 11, № 5, 274—280 (словацк.; рез. русск., нем.)

Спектрофотометрическим исследованием тройных систем $CuCl_2 - MCl_x - (CH_3)_2CO$, $CoCl_2 - MCl_x - (CH_3)_2CO$ и $FeCl_3 - MCl_x - (CH_3)_2CO$, где M — Li, Na, K, Cs, Zn, Hg, Fe, Cu и Co, установлено, что способность к образованию хлорокомплексов в ацетоне уменьшается в ряду $Fe^{3+} > Hg^{2+} > Zn^{2+} > Cu^{2+} > Co^{2+} > Li^+$, Na^+, K^+, Cs^+. Резюме автора

10833. **Устойчивость комплексов дипиколиновой кислоты с двухвалентными металлами. Судзуки, Ямасаки** (Stabilities of dipicolinic acid complexes with bivalent metals. Suzuki Keinosuke, Yamasaki Kazuo), Naturwissenschaften, 1957, 44, № 14, 396 (нем.)

Потенциометрическим титрованием определены константы устойчивости *K* комплексов дипиколиновой к-ты (I) с рядом металлов при 25° и ионной силе 0,1. Найдены следующие значения $\lg K_1$: Pb 5,1, Cd 5,7, Mg 2,7, Ca 4,2, Sr 3,9, Ba 3,4 и $\lg K_2$: Zn 5,4, Pb 3,1, Cd 4,3. Устойчивость комплексов падает в ряду Cu>Ni>Zn>>Cd, Pb>Ca>Sr>Ba>Mg. Устойчивость комплексов I и иминодиуксусной к-ты близка; комплексы пиколиновой к-ты значительно менее устойчивы. При образовании комплексов 1 : 1 с 2-валентными металлами I является тридентатным адденом. И. Рысс

10834. **Устойчивость внутрикомплексных соединений металлов. Сарма, Рай** (On the stability of inner-

metallic complexes. Sarma Basudeb Das, Rây Priyadaranjan), J. Indian Chem. Soc., 1956, 33, № 11, 841—851 (англ.)

После охлаждения нагретых в автоклаве р-ров, содержащих $CuSO_4$, дициандиамид и амины, осаждаются комплексные сульфаты, являющиеся исходными материалами для получения ряда N-замещенных бигуанидов $C_2N_5H_6R$ (или Big HR) и $C_2N_5H_5R_2$ (или Big R_2), дибигуанидов HBig—R—BigH и их комплексов с солями Cu и Ni. Из результатов потенциометрич. титрования водн. р-ров определены 1-я и 2-я константы диссоциации катионов бигуанидов и дибигуанидов (k_1 и k_2) и константы нестойкости комплексов (K). Отношение pk_1/pk_2 для бигуанидов равно 4—5. Отношения $z=pK/pk_1$, где K — средняя константа нестойкости, для комплексов бигуанидов с Cu(2+) и с Ni(2+) соответственно равны 0,7—0,8 и 0,51—0,58. Аномально высоки z для $[M(HBig—C_2H_4—BigH)]^{2+}$, для M = Cu и Ni величины равны соответственно 0,94 и 0,66. Как и в случае комплексов с этилендиамином это может быть вызвано образованием 5-членных циклов. Пониженное значение z (0,68) для $[Cu(HBig—м\text{-}C_6H_4—BigH)]^{2+}$ объяснено влиянием стерич. факторов. Величины K для комплексов Cu(2+) в 10^4—10^6 раз меньше, чем для комплексов Ni(2+). *Бис*-бигуанидные комплексы Cu(2+) испытывают ступенчатую диссоциацию, а соответствующие комплексы Ni(2+) и дибигуанидные комплексы Cu(2+) и Ni(2+) — диссоциацию в одну стадию. И. Рысс

10835. **О природе химической связи в продуктах присоединения аммиака и аминов к металлическим солям. Аблов А. В.**, Ж. неорган. химии, 1956, **1**, № 10, 2374—2377

В развитие проведенных автором ранее исследований продуктов присоединения анилина и его замещенных в бензольном ядре к хлорацетатам Ni и Co (C. r. Acad. sci., 1934, **198**, 1789; Bull. Soc. chim. 1935, **2**, Ser. 5, 1724; 1936, **3**, 1673) синтезированы продукты присоединения анилина и его производных к галогенидам Co. Выяснено, что они имеют состав $CoX_2 \cdot 2A$, где A — амин, и окрашены в синий цвет. Рентгеноструктурные исследования соединений $CoCl_2$ с *n*-толуидином (РЖХим, 1957, 10956) и с анилином (РЖХим, 1956, 71044) показали, что эти соединения имеют мол. решетки, что связь Co—N ковалентная и что введение заместителя с большим отрицательным групповым моментом в пара-положение к аминогруппе не изменяет направления связи Co—N. Автор отмечает, что эксперим. данные по устойчивости продуктов присоединения анилина к галогенидам Co опровергают теорию нормальных и обращенных рядов Бильтца. В. К.

10836. **Комплексообразующая способность ацилированных аминокислот. Вейсс, Феллаб** (Das Komplexbildungsvermögen von acylierten Aminosäuren. Weiss A., Fallab S.), Helv. chim. acta, 1957, **40**, № 3, 576—579 (нем.; рез. англ.)

Определением констант устойчивости комплексов Cu^{2+} и Mn^{2+} с глицином (I), глицилглицином (II) и пиколиновой к-той (III) установлена применимость ионообменного метода для колич. характеристики устойчивости комплексных соединений (Schubert J., J. phys. and colloid. Chem., 1948, **52**, 340). Для комплексов Cu^{2+} с I и II $\lg K_1$ равны соответственно 8.1 и 6,7; $\lg K_1K_2$ 15,0 и 10,7; для комплексов Mn^{2+} с I и III $\lg K_1$ 3,2 и 3,6; $\lg K_1K_2$ 5,7 и 4,6 (K_1 и K_2 отвечают равновесиям $M^{2+} + R^- \rightleftarrows MR^+$ и $MR^+ + R^- \rightleftarrows MR_2$, где R^- — отрицательные ионы аминокислот). Приведенные значения K_1 и K_1K_2 удовлетворительно совпадают с литературными данными, найденными другими методами. Установлено значительное уменьшение устойчивости комплексов Cu^{2+} с аминокислотами в результате замещения атома H аминогруппы ацильной группой. Величины $\lg K_1$ комплексов Cu^{2+} с N-ацетилфенилаланином, N-бензоилаланином и N-бензоил-*d*, *l*-пипеколиновой к-той равны соответственно 2,2; 1,5 и 1,8; с *d,l*-пипеколиновой к-той $\lg K_1 = 7,7$; $\lg K_1K_2 = 14,2$. Показано, что устойчивость комплексов Cu^{2+} с III и с 6-метилпиколиновой к-той почти одинакова; величины $\lg K_1$ равны соответственно 5,65 и 5,60; $\lg K_1K_2$ 9,1 и 8,9. Все измерения производились при $22 \pm 2°$. Описан синтез N-бензоил-*d*, *l*-пипеколиновой к-ты. Л. Волштейн

10837. **Применение спектрофотометрических методов для исследования строения комплексов металлов. Танака** (スペクトロフオトメトリーによる有機金属錯化合物の結合比の決定法について. 田中久), 藥學研究 Якугаку кэнкю, Japan. J. Pharmacy and Chem., 1957, 29, № 2, 11—20 (японск.)

Обзор. Библ. 11 назв. В. Ш.

10838. **Оптически активные комплексные соединения металлов. Нинмура, Цутида** (光學活性の金屬錯體. 新村陽一, 槌田龍太郎), 化學, Кагаку, Chemistry (Japan), 1957, **12**, № 5, 2—5 (японск.)

Обзор за 1956 г. Библ. 29 назв. В. Ш.

10839. **Спектры поглощения комплексных соединений металлов. 1, 2. Цутида, Ямада** (金屬錯化合物の吸收スペクトル. その2. 槌田龍太郎, 山田祥一郎), 化學, Кагаку, Chemistry (Japan), 1957, 12, № 4, 2—6; № 6, 2—7 (японск.)

Обзор за 1956 г. Библ. 42 назв. В. Ш.

10840. **О реакционноспособности супероксидов щелочноземельных металлов по отношению к H_2O и CO_2. Вольнов И. И., Шатунина А. Н.**, Ж. неорган. химии, 1957, **2**, № 7, 1474—1478

Перекисные препараты щел.-зем. металлов, содержащие значительные примеси супероксидов (надперекисей) $M(O_2)_2$, в отличие от обычных перекисей MO_2, реагируют с H_2O с выделением O_2. Неразложившаяся часть перекисных препаратов является смесью $CaO_2 \cdot 2H_2O$ и $Ca(OH)_2$, препаратов Sr — смесью $SrO_2 \cdot 8H_2O + Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$, а препаратов Ba — октогидратом $BaO_2 \cdot 8H_2O$. Препараты Ca, содержащие значительную примесь $Ca(O_2)_2$, реагируют с увлажненной CO_2 сильнее, чем CaO_2 и $CaO_2 \cdot 2H_2O$. И. Слоним

10841. **О превращении фторида кальция во фторид натрия с помощью соды и поташа. Бончева, Коларов** (Върху превръщането на калциевия флуорид в натриев флуорид посредством калиев карбонат и натриев карбонат. Бончаев З., Коларов Н.), Годишник хим.-технол. ин-т, 1955 (1956), **2**, № 1, 213—224 (болг.; рез. русск., нем.)

Изучен выход р-ций $CaF_2 + K_2CO_3 = 2KF + CaCO_3$ (1) и $2KF + Na_2CO_3 = 2NaF + K_2CO_3$ (2), служащих для перевода обходным путем CaF_2 в NaF. Опыты проводились в автоклаве при 5—20 *атм*. Показано, что выход KF растет с ростом давления и т-ры, длительности нагревания и с ростом кол-ва поташа. При 20 *атм* и весовом отношении $K_2CO_3 : CaF_2 = 25 : 2$ в течение 4 час. реагирует 67,5% взятого CaF_2. Выход р-ции (2) растет с увеличением кол-ва соды, достигая постоянного значения 44,5%; кол-во полученного NaF линейно растет с кол-вом KF, взятого для р-ции (2). Р-цию (1) можно провести, используя поташ, полученный при р-ции (2) и содержащий значительное кол-во NaF, при этом в NaF переходит до 44% CaF_2. И. Слоним

10842. **К вопросу сульфатообразования при окислении сульфида цинка. Френц Г. С., Данилова Е. И., Кувинов В. Е.**, Тр. Ин-та металлургии АН СССР, 1957, вып. 2, 42—46

Экспериментально показано, что разложение $ZnSO_4$, смешанного с ZnS, при 700° замедляется при добавлении Na_2SO_4, связывающего $ZnSO_4$ в $Na_2SO_4 \cdot 2ZnSO_4$, не взаимодействующую либо трудно взаимодействую-

щую с ZnS. Поэтому прибавление Na_2SO_4 в качестве фиксирующей добавки позволяет обнаружить некоторое кол-во $ZnSO_4$ в продуктах окисления ZnS воздухом при 600°. Значительное кол-во основного и среднего сульфатов Zn содержится также в продуктах окисления ZnS при 400—500° и давлении O_2 100—150 *атм*, так как р-ция образования сульфата $ZnS + 2O_2 = ZnSO_4$ при этом ускоряется, а р-ции его разложения — замедляются. Автор считает, что и в обычных условиях механизм окисления ZnS аналогичен окислению других сульфидов, т. е. первичным продуктом является сульфат, который, однако, в условиях р-ции неустойчив.

И. Слоним

10843. Об алюминотермическом восстановлении борного ангидрида в присутствии окиси кальция. Андриё, Пеффен (Sur la réduction aluminothermique de l'anhydride borique en présence le l'oxyde de calcium. Andrieux Jean-Lucien, Peffen René), C. r. Acad. sci., 1957, 254, № 5, 472—476 (франц.)

Изучено алюминотермич. восстановление B_2O_3 в присутствии CaO при исходном составе смеси 1—4 моля B_2O_3, 2 *г-атом* Al и 1—3 моля CaO. При р-ции получаются продукты, содержащие 38—0,23% Ca и 58—79% B, главным образом в виде B_6Ca и низших окислов бора. Выход 92—95%, считая на прореагировавший Al. В составе образующихся шлаков 9,1—52,2 мол.% B_2O_3, 13,4—47,0 мол.% Al_2O_3 и 29,2—53,1 мол.% CaO. Растворимость шлаков в 25%-ной и конц. HCl при содержании в них < 40% CaO растет с отношением $B_2O_3 : Al_2O_3$, а при содержании > 40% CaO проходит через минимум и затем возрастает. На тройной диаграмме системы B_2O_3—Al_2O_3—CaO выделена область, соответствующая составу смесей, дающих после р-ции шлаки, почти полностью растворимые в к-те; при применении этих смесей можно легко отделить борсодержащие продукты от шлаков.

И. Слоним

10844 Д. Изучение некоторых водных танталатов и ниобатов. Нишанов Д. Автореф. дисс. канд. хим. н., МГУ, М., 1957

См. также: Элементы и простые в-ва 10246, 10266, 11875. Строение и св-ва молекул и кристаллов 10314, 10373, 10380, 10382—10386, 10393—10397, 10403, 10411, 10674, 10676. Кинетика и механизм неорганич. р-ций 10582, 10588. Комплексные соед. 10303, 10305, 10310, 10320, 10341, 10366, 10369, 10404, 10406—10409, 10412, 10725, 10726. Системы: солевые 10390. Синтез неорг. соед. 11839

КОСМОХИМИЯ. ГЕОХИМИЯ. ГИДРОХИМИЯ

Редакторы *Г. Г. Воробьев, М. С. Яншина*

10845. К вопросу о происхождении элементов. Пархоменко П. Г. В сб.: Вопр. космогонии. 5. М., АН СССР, 1957, 181—191 (рез. нем.)

10846. Эволюция атмосферы Земли. Соколов В. А. В сб.: Возникновение жизни на Земле. Л., АН СССР, 1957, 15—23

10847. Первичное состояние нашей планеты. Фесенков В. Г. В сб.: Возникновение жизни на Земле. Л., АН СССР, 1957, 9—14

Современная Земля представляет лишь ядро первоначального протопланетного сгущения, состоящее из более тяжелых элементов, чем Солнце. Современная атмосфера Земли обеднена Kr и Xe за счет улетучивания H и этих сопутствующих элементов. Луна имеет большой вращательный момент, увеличившийся при выделении ее в качестве спутника из первоначальной двойной звезды. Первичная оболочка Земли потеряна, современная представляет вторичное явление. Источниками высокой т-ры внутренней части Земли (о чем можно судить по данным сейсмологии) в основном были переход потенциальной энергии в кинетич. при сжатии и возникновение различных минер. соединений (кварца, полевого шпата, слюды) из более хим. простой протопланетной среды. Радиоактивный распад имел подчиненное значение, так как радиоактивные элементы выносились на поверхность. Явления вулканизма были широко развиты при формировании Земли и Луны, в последнем случае это подтверждается изучением лунных форм. Вулканич. извержениями объясняется наличие воды океанов и современной атмосферы. Солевой состав воды океанов понимается как результат вулканич. выноса солей, а также пополнения путем непрерывного размыва материков.

М. Яншина

10848. Заметки к теории Садецкого о кристалличности пород. Бергфест, Бёмер (Poznámky k Szádeczkého teórii kryštalinity hornín. Bergfest Arpad, Böhmer Miloslav), Geol. práce SAV, Zprávy, 1956, № 8, 65—77 (словацк.; рез. русск., нем.)

Теорию Садецкого см. Czádeczky-Kardoss E., Mitteilungen der berg- und hüttenmenischen Abteilung Sopren. 1942, Bd. 13.

10849. Металлоносность гор Пилат. Шаррен (Les ressources métallifères des monts du Pilat. Charrin V.), Chimie et industrie, 1957, 78, № 1, 68—72 (франц.)

10850. О фотографическом методе исследования радиоактивности пород. Имбо (Sul metodo fotografico per lo studio della radioattività delle rocce. Imbò G.), Ann. geofis., 1956, 9, № 3, 285—292 (итал.; рез. англ.)

Предлагается новая ф-ла для расчета числа α-частиц.

Р. Хмельницкий

10851. Сетчатые структуры некоторых псевдоморфоз. Коррейа-Невиш (Interpretação da estrutura de algumas pseudomorfoses. Correia Neves J. M.), Mem. e notíc. Museu e lab. mineral. e geol. Univ. Coimbra e Centro estud. geol., 1956, № 42, 54—60 (порт.; рез. франц., англ.)

С помощью рентгеноструктурного анализа исследованы псевдоморфозы халцедона по кальциту и по флюориту, кварца по флюориту и бариту, малахита по азулиру, кальцита по ортоклазу, гематита по кальциту.

Р. Хмельницкий

10852. О значении состава галек конгломератов для выяснения некоторых вопросов геологической истории. Горжевский Д. И., Геол. сб. Львовск. геол. о-во при ун-те, 1957, № 4, 257—263

10853. Новый метод электрохимической сепарации минералов. Щербак О. В. В сб.: Соврем. методы минералог. исследования горн. пород, руд и минералов. М., Госгеолтехиздат, 1957, 103—114

Разработан метод лабор. электрохим. сепарации минералов на Hg-катоде В р-ре $FeCl_2$ (300 *г/л*) и $CaCl_2$ (250—300 *г/л*) при 23—25° минералы с большей проводимостью катодно покрываются Fe-пленкой, пленка амальгамируется и минералы погружаются в Hg. После удаления водой с поверхности Hg минералов-непроводников, проводники (или полупроводники) извлекаются из Hg окислением пленки HNO_3 или выдерживанием в воде. Метод проверен на искусств. смесях про-

водников и непроводников (пирит-барит, галенит-церуссит и др.) с размером зерен от 98 до 42 μ. Скорость разделения (1 г смеси за 1 час) увеличивается при пользовании сепаратором с керамич. полупроницаемой перегородкой. На примере смеси пирит-халькопирит показано, что предложенный метод может быть использован для разделения сульфидов. А. Чемоданов

10854. **Влияние химико-минерального состава пород на их диффузионно-адсорбционную активность.** Кобранова В. Н., Геол. нефти, 1957, № 6, 60—64

На основании изучения нижнепалеозойских доживетских отложений Башкирии и Татарии и третичных отложений Краснодарского края установлено существование функциональной связи между диффузионно-адсорбционной активностью (A_d) и объемной влажностью (W) для пород с одинаковыми типом цемента и структурой (или глинистостью), а также для пород с определенным породообразующим минералом. Величина A_d зависит от минералогич. состава пород. Обнаружена параллельность зависимостей $A_d = f(W)$ для доживетских отложений и соответствующих средних линий в случае пород Краснодарского края. По мнению автора, для вполне идентичных по минералогич. составу отложений зависимость между A_d и W может быть использована при оценке влажности и пористости. А. Чемоданов

10855. **Экспериментальное изучение изоморфных отношений между Co и Ni в арсенатах.** Яхонтова Л. К., Грудев А. П., Геохимия, 1957, № 3, 240—252

Синтезированы из сульфатных р-ров по методу Шультена и исследованы 9 арсенатов эритрин-аннабергитового ряда. Показано, что при содержании >10% NiO в осадках преобладает тонкозернистая сферолитовая структура. Окраска арсенатов зависит от соотношения NiO : CaO. С увеличением содержания Ni показатель преломления образцов падает, а т-ра экзоэффекта на кривых нагревания растет. У слабо раскристаллизованных разностей экзоэффект может отсутствовать. Процесс кристаллизации (30 ± 0,5°, две недели) сопровождается катионным обменом между осадками и р-ром в сторону сохранения Ni в р-ре, что объясняется прочностью связи его с SO_4^{2-}.

А. Чемоданов

10856. **О минерале новачеките.** Чех (O minerálu nováčekitu. Čech František), Časop. mineral. a geol., 1957, 2, № 1, 45—46 (чешск.)

Обзор. См. также РЖХим, 1956, 64727. Г. Воробьев

10857. **О применении графической схемы классификации изверженных горных пород по параметрам Q a : c А. Н. Заварицкого.** Горецкая Е. Н., Материалы Всес. н.-и. геол. ин-та, 1957, вып. 21, 94—107

Показано применение графич. схемы классификации хим. составов на примере изверженных пород Южного Гиссара. Приведено 42 хим. анализа вулканич. бомб, пеплового туфа с лапиллями, фельзитовых порфиров и их туфолав, липаритовых порфиров и их туфолав, дацитовых порфиров и туфа, туфов липарито-дацитового порфира — с их числовыми характеристиками по методу Заварицкого. Г. Воробьев

10858. **Циркон в породах. 2. Изверженные породы.** Полдерварт (Zircon in rocks. 2. Igneous rocks. Poldervaart Arie), Amer. J. Sci., 1956, 254, № 9, 521—554 (англ.)

Суммированы данные о цирконе (I) в изверженных породах, частично по литературным данным. В ультраосновных породах Zr фиксируется в пироксене; в основных и кислых — в виде I. В основных породах I в форме неправильных зерен является продуктом последней стадии кристаллизации; в щел. породах он может выделяться как в раннюю, так и в позднюю стадии. В ультращел. породах I замещается цирконо-силикатами. В щел.-зем. породах (гранитоидах) I кристаллизуется в раннюю стадию консолидации породы обычно в виде идиоморфных зерен. Только более поздние дифференциаты гранитной магмы и эффузивы содержат в преобладающем кол-ве округлые и корродированные кристаллы I. Размеры и характерные черты I почти неизменны для родственных гранитных интрузий. Таким образом исследование I может расшифровывать те или иные генетич. связи изверженных пород. Часть 1 см. РЖХим, 1957, 68645.

В. Кудряшова

10859. **Карбонатит Танганьики.**— (A carbonatite in Tanganyika.—), Mining Mag., 1955, 93, № 5, 312—314 (англ.)

См. также РЖХим, 1957, 71403.

10860. **Боулдерский батолит из Монтаны.** Кнопф (The boulder bathylith of Montana. Knopf Adolph), Amer. J. Sci., 1957, 255, № 2, 81—103 (англ.)

Батолит Боулдер представляет собой огромный массив гранитоидов среди осадочных пород от докембрия до мела. Абс. возраст по K — Ar-методу равен 87 млн. лет. Батолит образован внедрением последовательной серии 5 или 6 магм, состав которых изменяется в сторону увеличения SiO_2 без существенных изменений в содержании щелочей. По порядку внедрения выделяются следующие фации: 1) гиперстеновый гранодиорит с раногаббро, 2) гранодиорит, 3) порфиритовый гранодиорит, 4) биотитовый адамеллит и 5) мусковито-биотитовый гранит. Конечная стадия представлена аляскитами и аплитами. Вмещающие доломиты на контакте с батолитом превращены в афанитовые тремолит-диопсидовые или силлиманит-кордиерито-микропертитовые роговики. В контакте с ксенолитами известняков магма дает авгитовые гранодиориты вместо нормальных роговообманково-биотитовых. Глубинная ассимиляция известняков гранитоидной магмой привела к образованию огромных штоков щел. пород: сиенито-диоритов, лейкомоноцитов и нефелиновых шонкинитов. Приведено 10 хим. анализов названных изверженных пород. В. Кудряшова

10861. **Контактовый метаморфизм гранитоидов.** Гаврилова С. П., Бюл. моск. о-ва испыт. природы. Сер. геол., 1957, 32, № 3, 167—168

10862. **О положении и возрасте щелочных ультраосновных пород Сибирской платформы.** Шейнманн Ю. М., Разведка и охрана недр, 1957, № 1, 12—16

Сравнение ультраосновных кимберлитоподобных пород в восточной части Сибирской платформы с ультраосновными породами Меймеча-Котуйских интрузий и кимберлитами Африки дает основание автору считать их производными самостоятельной щел. перидотитовой, а не базальтовой магмы. Хим. состав сибирских пород отличается от африканских несколько большей основностью (33,0—35,72% SiO_2 против 37,77% по Дели) и меньшим содержанием щелочей (0,10—0,15% против 1,60%). Геолого-тектонич. анализ расположения кимберлитовых диатрем показывает, что они образуются в области подъема щел. ультраосновной магмы, но вдали от наиболее тектонически активных областей платформы, прилегающих к складчатой зоне, синхронной вулканизму. Возраст сибирских кимберлитов, по автору, нижнетриасовый. В. Кудряшова

10863. **Петрография и последовательность гранитизации в Шварцвальде. II.** Менерт (Petrographie und Abfolge der Granitisation im Schwarzwald. II. Mehnert K. R.), Neues Jahrb. Mineral. Abhandl., 1957, 90, № 1, 39—90 (нем.)

Приводится макро- и микроскопич. описание исследованных пород. Построена схема последовательности структурообразующих фаз в Шварцвальде: первоначально образовались пара-орто- и смешанные гнейсы;

затем произошли основная деформация с образованием региональных параллельных гнейсовых структур и перекристаллизация; поздние деформации охватывали зоны шириной до 100 *м* и длиной до 1 *км*.

Ю. Шуколюков

10864. Акцессорные минералы интрузивных пород юго-восточного склона Кураминского хребта района Ашаба-Чадак. Елисеева О. П., Тр. Ин-та геол. рудн. месторожд. петрогр., минералогии и геохимии. АН СССР, 1957, вып. 5, 75—96

Исследованы парагенетич. ассоциации и распределение акцессорных минералов в трех верхнепалеозойских интрузивных комплексах: гранодиоритах и адамеллитах кураминского типа и гранитах кызылсайского и шайданского типов. В некоторых извлеченных минералах рентгеноспектральным методом определены пределы содержания иттрия (в %): ортите 1—20, наэгите 1—10, анатазе 10, сфене 1—5, апатите 3, гематите 1, касситерите 0,2. В цирконе и наэгите содержится до 2% Hf; в наэгите, сфене, анатазе, ортите, гематите, апатите и касситерите до 5% Nb. Повышенное кол-во Y во всех породах района позволяет говорить о выделении своеобразной иттровой провинции. Приведено 9 хим. анализов гранитов и гранодиоритов.

Г. Воробьев

10865. Некоторые данные о контактных явлениях на границе метабазитов с породами нижнего отдела Криворожской свиты. Ходюш Л. Я., Научн. зап. Днепропетр. ун-т, 1956, 53, 121—130

Изучение контактовых изменений в метабазитах (М) и прилегающих к ним метапесчаниках и метаконгломератах привело автора к заключению об интрузивном генезисе М, а не эффузивном, как принималось ранее. М в эндоконтактовой зоне имеют явно гибридный характер — изменяется их минералогич. (роговая обманка переходит в биотит, а потом в серицит) и хим. состав. Содержание SiO_2 и Al_2O_3 по направлению к конгломератам увеличивается, а Fe_2O_3, FeO, CaO и MgO падает. Постоянно присутствуют ассимилированные гальки кварца и кварцита. В экзоконтактовых метапесчаниках отмечается образование зеленого биотита и граната. Представление о М как об интрузивных образованиях меняет стратиграфич. схему для нижнего отдела Криворожской свиты.

В. Кудряшова

10866. Влияние вмещающей среды на формирование интрузивных пород и постмагматических образований в Приханкайском районе. Руб М. Г., Изв. АН СССР. Сер. геол., 1957, № 3, 48—62

На большом кол-ве примеров показано, что при образовании интрузивных и постмагматич. пород и руд часть элементов заимствуется из вмещающих пород в процессе движения магмы и рудоносных р-ров, а также на месте формирования мест-ния. Приведено 9 хим. анализов гибридных пород (габбро, диорит-монцонита, сиенита), известняка, слюдисто-флюоритовой породы и мусковитов, характеризующих различные степени изменения. Построены вариационные диаграммы.

В. Кудряшова

10867. Туффиты из антиклинали Бубрка в Ясельских Карпатах. Парахоняк (Petrografia tufitów z antykliny Bóbrki w Karpatach Jasielskich. Parachoniak Włodzimierz), Acta geol. polon., 1957, 7, № 2, 209—215 (польск.; рез. русск., англ.)

При глубоком бурении в южном крыле антиклинали Бубрка был найден туффит в виде прослоек в пестрых эоценовых сланцах (ипрес — нижний лютет). В туффите были найдены обломки вулканич. стекла. В результате микроскопич. и хим. анализа автор определяет горную породу как сильно бентонитизированный туффит. Исходной магмой была диоритовая магма, типа магмы вулканич. центров Внутренних Карпат в районе Матры и Буковых Гор.

Резюме автора

10868. Вулканические породы Данкалии. Комучи, Маццы (Le vulcaniti della Dancalia. Comucci Probo, Mazzi Fiorenzo), Atti Accad. naz. Lincei. Mem. Cl. sci. fis., mat. e natur., 1957, Sez. 2, 5, № 2, p. 17—95 (итал.)

Произведено петрографич. изучение и выполнено 30 хим. анализов вулканич. пород из долины Данкалии (район границы Французского Сомали и Эфиопии): базальтов, габбро, трахитов, липаритов, кварцевого порфира и обсидиана. Построены вариационные диаграммы. Возраст пород достоверно неизвестен.

Г. Воробьев

10869. О циклах и фазах магматизма гор Кара-Тюбе. Исамухамедов И. М., Тр. Среднеаз. ун-та, 1956, вып. 82, 49—64

Каратюбинские горы представляют собой крупную антиклинальную структуру, сложенную осадочно-метаморфич. толщами верхнего силура и, возможно, нижнего девона; выше они перекрываются породами среднего карбона; осевая часть структуры занята породами интрузивного массива. На основании изучения интрузива выделены 4 фазы варисского цикла вулканизма: 1. кварцевые порфиры и габбро-диабазы (ГД); 2. порфировидные гранодиориты (ПГ); 3. биотитовые граниты; 4. аляскиты. Приведены данные 6 хим. анализов и диаграммы хим. состава пород, позволившие уточнить ранее неясные возрастные соотношения между ГД и ПГ и сделать вывод о более древнем возрасте ГД. По сравнению с хим. составом неизмененных ГД (в %): SiO_2 48,32; TiO_2 1,18; Al_2O_3 17,12; FeO 6,13; MgO 0,21; MgO 8,3; CaO 7,56; Na_2O 3,06; K_2O 2,91, анализы ГД, подвергшихся воздействию ПГ, указывают на привнос SiO_2 63,5; Na_2O 2,77; K_2O 4,00 и уменьшение TiO_2 0,75; Al_2O_3 16,81; FeO 3,10; MnO 0,09; MgO 2,7; CaO 3,99.

Л. Флерова

10870. О генезисе полосчатых дунито-перидотитов западной полосы гипербазитов Урала. Виноградская Г. М., Материалы Всес. н.-и. геол. ин-та, 1957, вып. 21, 66—80

Образование полосчатости объясняется метасоматич. изменениями первичного перидотита.

Г. Воробьев

10871. Щелочной комплекс Малого массива. Волотовская Н. А., Материалы Всес. н.-и. геол. ин-та 1957, вып. 21, 22—38

Исследован небольшой каледонский (?) интрузив щел. пород па крайнем северо-западе Европейской части СССР. Вмещающие породы: гнейсы, гнейсо-граниты и жильные пегматиты архея, в различной степени подверженные процессу щел. метасоматоза. В пределах массива описаны (с приведением хим. анализов): трахитоидный ийолит, трахитоидный нефелиновый сиенит и пойкилитовый нефелиновый сиенит. Для первых двух типов отмечается повышенное содержание CaO, MgO и окислов Fe, в ущерб SiO_2, Al_2O_3, Na_2O и K_2O (т. е. более основной состав).

Г. Воробьев

10872. Особенности эволюции кайнозойского вулканизма Эльбрусской области. Масуренков Ю. П., Изв. АН СССР. Сер. геол., 1957, № 5, 55—80

10873. Распределение урана и тория в гранитном массиве Алабаш. Сообщение 2. Крылов А. Я., Тр. Радиев. ин-та. АН СССР, 1956, 7, 209—213

Массив представляет собой инъекционное тело трещинного типа и сложен гранитами следующего хим. состава (в %): SiO_2 75,00, TiO_2 0,10, Al_2O_3 12,60, Fe_2O_3 0,17, FeO 2,43, MnO 0,07, MgO 0,15, CaO 0,90, K_2O 4,7[illegible], Na_2O 3,47, H_2O 0,17, п. п. п. 0,76. сумма 100,59. Вмещающие породы — в основном амфиболо-биотитокварцевые полевошпатовые роговики и филлиты. На севере граниты граничат с основными породами, которые по

некотором удалении от контакта представлены уралитизированными габбро со следами гранитизации. Анализы показывают общее относительно малое кол-во Th ($0,3-2,2 \cdot 10^{-3}$%) и особенно U ($1,8-6,5 \cdot 10^{-4}$%). Заметного обогащения U краевых фаций не происходит. Только на контакте с габбро отмечается привнос U в связи с контактовым процессом гранитизации. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 74209. В. Кудряшова

10874. «Зеленые земли» четвертичного вулканизма центрально-западной Сардинии. Россетти, Ситция (Le terre verdi nell'eruttivo terziario della Sardegna centrooccidentale. Rossetti V., Sitzia R.), Period. mineral., 1956, **25**, № 2-3, 171—208 (итал.; рез. англ.)

Получены результаты оптич., хим., термич. и рентгенографич. исследований, показывающие, что основными компонентами «зеленой земли» являются глауконит и селадонит. Первый генетически связывается с кислыми туфовыми породами и с трахитами, второй — с андезитами. Нельзя относить глауконит исключительно за счет осадочных пород, а селадонит — интрузивных или метаморфич. Приведены хим. анализы названных пород. Р. Хмельницкий

10875. О генезисе нижнедевонской вулканогенной толщи Северного Карамазара (Калканата). Борисов О. М., УзССР Фанлар Акад. ахбороти. Геол. фанлар сер., Изв. АН УзССР, сер. геол., 1957, **2**, 15—26 (рез. узб.)

Приводятся петрографич. и петрохим. характеристики нижнедевонской вулканогенной толщи в составе свит (снизу вверх): 1) осадочно-игнимбритовой; 2) игнимбритовой и 3) туфовой. Вулканич. процесс начался с кислых (липаритовых) и шел в сторону более основных (липарит-дацитовых) пород. При этом кол-во Al_2O_3, MgO, CaO и Na_2O постепенно уменьшалось, SiO_2 и H_2O увеличивалось, а Fe оставалось почти неизменным. Выполнено 10 хим. анализов отдельных разновидностей игнимбрита и пеплового туфа кварцево-полевошпатового порфира. Г. Воробьев

10876. О габбро-норите южной окрестности г. Гайворона Украинской ССР. Кнотек З. К., Праці Одеськ. ун-ту, Тр. Одесск. ун-та, 1956, **146**, Зб. студ. робіт, Сб. студ. работ, № 4, 79—87

Габбро-норит обнаружен в виде пластовой залежи среди розовых аплитоидных гранитов, силлиманитовых гнейсов и чарнокитов. Порода сложена (в %): плагиоклазом-битовнитом (22—53), ромбич. пироксеном — феррогиперстеном (до 40), моноклинным пироксеном — салитом (8—44), роговой обманкой (9—34%), рудными минералами (магнетит, лимонит). Хим. состав, определенный количественно-минералогич. подсчетами в шлифах (в %): SiO_2 48,4, Al_2O_3 11,8, Fe_2O_3 3,4, FeO 14,9, MgO 8,3, CaO 11,6, Na_2O 1,2, K_2O 0,4. Хим. характеристика, габбровая структура, идиоморфизм плагиоклаза высоких номеров, а также порфировидные выделения феррогиперстена свидетельствуют о магматич. происхождении породы. В. Кудряшова

10877. Уртит-ийолитовые интрузии Тувы и роль метасоматических процессов при их формировании. Кононова В. А., Изв. АН СССР. Сер. геол., 1957, № 5, 37—55

Описаны Дахунурская и Чикская интрузии новой щел. провинции юго-восточной Тувы. Приведены примеры метасоматич. зональности с образованием гранат- и кальцитсодержащих пород. Выполнено 27 хим. анализов: уртита, ийолитуртита, ийолита, кальцитонефелиновой породы, козенита, альвикита и минералов — нефелина, пироксенов и гранатов. Построена вариационная диаграмма состава метасоматически измененных пород. См. также РЖГеол, 1956, 8468. Г. Воробьев

10878. Рутилсодержащие амфиболиты и эклогиты Урала. Вертушков В. Н., Разведка и охрана недр., 1957, № 8, 1—6

10879. Генезис оловянных и оловянно-вольфрамовых месторождений Забайкалья. Григорьев Ив. Ф., Изв. АН СССР. Сер. геол., 1957, № 8, 16—30

Рассмотрены генетич. взаимоотношения 7 оловорудных формаций: касситеритсодержащих гранитов, касситеритовых пегматитов, касситерито-полевошпато-кварцевой, касситеритсодержащих скарнов, касситерито-кварцевой, касситерито-кварцево-сульфидной и касситерито-сульфидной. Для каждого случая предусматриваются особые формы переноса Sn и образования касситерита. Г. Воробьев

10880. Колумбит из горы Нагатарэ-яма вблизи г. Фукуока. Мисуми, Идэ (福岡市長垂山產コルンブ石について。三角省三, 井手悌), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 5, 717—718 (японск.)

Колумбит присутствует в пегматитах, состоящих главным образом из микроклина, кварца, белой слюды, а также небольших кол-в фиолетовой слюды, турмалина, граната и акцессорных минералов — циркона, урановой смолки и др. Результаты хим. анализа (в %): CaO 1,35, MgO 0,94, FeO 6,74, MnO 7,37, Al_2O_3 1,39, $TR_2O_3 + ThO_2$ 1,88, TiO_2 0,47, Nb_2O_5 41,55, Ta_2O_5 40,0, SnO_2 0,33, H_2O 0,39, U_3O_8 не обн.; сумма 102,41. Спектральный анализ дополнительно открыл: V, Zr и Be. Отмечается повышенное содержание MnO. Л. Левин

10881. К характеристике гранатов района верхнего течения р. Тетерев. Дядченко М. Г. (До характеристики гранатів району верхньої течії р. Тетерів. Дядченко М. Г.), Доповіді АН УРСР, 1957, № 2, 179—182 (укр.; рез. русск., англ.)

Хим. состав 2 образцов гранатов, генетически связанных с гранитами чудново-бердичевского типа, и 1 образца граната из гнейсов в составе гранитов житомирского типа соответственно (в %): SiO_2 37,64; 38,44; 38,96; TiO_2 0,03; 0,04; 0,22; Al_2O_3 20,76; 22,32; 18,52; Fe_2O_3 1,60; 0,28; 3,19; FeO 33,75; 31,30; 12,35; MnO 0,42; 0,21; 3,06; MgO 4,70; 5,44; 1,26; CaO 1,24; 1,12; 21,70; $K_2O + Na_2O$ 0,20; не обн.; 0,17; P_2O_5 0,10; 0,13; 0,05; SO_3 следы; 0,34; —; H_2O 0,02; —; 0,02; п. п. п. 0,11; 0,33; 0,51; сумма 100,57; 99,95; 100,01. Мол. состав (в %): альмандин 76,53; 73,38; 28,36; пироп 18,01; 22,60; 5,13; гроссуляр 3,59; 3,36; 49,45; спессартин 0,97; 0,66; 7,12; андрадит —; —; 9,94. При сравнении полученных данных с литературными устанавливается прямая генетич. связь состава граната с материнской породой. Г. Воробьев

10882. О новой находке везувиана в Якутии. Ляхович В. В., Докл. АН СССР, 1955, **101**, № 3, 545—548

Описано новое месторождение везувиана в районе р. Джекинды (левый приток р. Чоны). Продуктивный и туфогенный отделы Тунгусской серии здесь прорываются большим кол-вом мелких интрузивных тел, сложенных габбро-диабазами и порфиритами. По контакту кварцево-полевошпатовых песчаников с одной из даек прослеживается зона гранатизации с везувианом. Хим. состав везувиана и вилюита с р. Вилюя почти одинаковый (соответственно в %): SiO_2 35,46; 35,30; TiO_2 1,11; 1,03; Al_2O_3 16,02; 13,07; Fe_2O_3 2,22; 4,10; FeO 1,60; —; MnO 0,08; 0,05; MgO 5,98; 6,82; CaO 35,36; 36,49; Na_2O 0,16; —; H_2O 0,08; —; H_2O^- —; 0,18; H_2O^+ 0,17; —; B_2O_3 2,30; —; F^- 0,10; не опр.; сумма 100,64; 97,04. Спектральный анализ не обнаружил отмеченных в вилюите следов Zr и Sn. Приведены кристаллографич. свойства везувиана. Предполагается, что он характеризует определенную порцию трапповой магмы, обогащенную летучими, и в том числе не совсем обычным для основной магмы — бором. Г. Воробьев

10883. Битит — литиево-бериллиевый маргарит. Гинзбург А. И., Тр. Минералог. музея. АН СССР, 1957, вып. 8, 128—131

Сопоставляя литературные данные по бититу и боулиту, автор приходит к выводу об идентичности этих минералов, которые являются литиево-бериллиевой разностью маргарита. Поскольку название боулит предложено позже, от него следует отказаться. Новая ф-ла битита: $CaLi_{n-m}Al_2[Si_2Al_{2-n}Be_nO_{10-m}(OH)_m]$-$(OH)_2$. Битит образуется на последних этапах пегматитового процесса, когда р-ры несколько обогащаются Ca. Вхождение Li и Be в решетку маргарита происходит путем частичной замены Al на Be, с одновременным компенсационным вхождением Li в шестерную координацию и частичным замещением кислорода гидроксилом. Г. Воробьев

10884. Метасоматиты железистых кварцитов восточной части Украинского кристаллического щита и вопросы генезиса богатых железных руд. Никольский А. П., Сов. Геология, 1956, сб. 50, 28—53

В толщах железистых кварцитов отмечаются сложные процессы метасоматизма, среди которых наиболее важными являются. 1. Образование магнетитовых руд типа Корсак-Могилы за счет гранитизации амфиболо-гиперстено-магнетитовых роговиков. 2. Эгиринизация амфиболо-магнетитовых пород. 3. Рибекитизация, заключающаяся в замещении куммингтонита родузитом и рибекитом; при этом иногда образуются мономинер. прожилки крокидолита, хим. состав которого (в %): SiO_2 51,60, Al_2O_3 0,89, Fe_2O_3 15,94, FeO 15,87, MnO 0,10, CaO 0,20, MgO 5,50, K_2O 0,66, Na_2O 5,51, H_2O^- 0,44, H_2O^+ 3,73. 4. Альбитизация эгиринитов, тальковых сланцев и других бедных глиноземом пород. 5. Железисто-карбонатный и карбонатный метасоматоз — замещение карбонатами куммингтонита, рибекита и эгирина; в связи с этим происходит процесс образования высокомагнезиально-железистых слюд состава (в %): SiO_2 56,20, TiO_2 0,10, ZrO_2 0,03, Al_2O_3 2,05, Fe_2O_3 19,18, FeO 3,19, MnO следы, MgO 5,42, CaO 0,27, Na_2O 0,64, K_2O 8,26, H_2O^- 0,25, H_2O^+ 4,96. 6. Окварцевание железистых пород и связанная с ним гизингеризация; среди гизингеризированных пород широко распространен стильпномелан состава (в %): SiO_2 30,65, Fe_2O_3 20,17, FeO 26,83, MnO 0,09, CaO 2,40, MgO 7,92, $K_2O + Na_2O$ 0,3, п. п. п. 12,31. Многофазные процессы замещения и метасоматоза приводили к миграции больших масс Fe и возникновению богатых железных руд. В. Кудряшова

10885. Проявления гипогенного оруденения в железистых кварцитах Курской магнитной аномалии. Глаголев А. А. Изв. АН СССР. Сер. геол., 1957, № 8, 31—39

Описаны новые факты образования гипогенных богатых руд в железистых кварцитах КМА. Приводятся данные в пользу происхождения этих руд из железистых кварцитов путем растворения и выноса кремнезема, за счет оставшегося железа. При рудообразовании происходит сокращение объема породы на $\sim$ 50%. Резюме автора

10886. Минералого-геохимические особенности и поисковые признаки сурьмяно-ртутного оруденения Южного Тянь-Шаня. Сургай В. Т., 1-я науч. сессия АН КиргССР, Фрунзе, 1955, 181—197

Автор приводит новые данные о химизме рудообразования и связи его с магматич. породами. Парагенетич. ассоциации минералов и частично эксперим. материалы говорят о галогенидном (фторидном) переносе рудообразующих компонентов. Рудоначальными интрузиями по всем признакам являлись щел. породы. Оруденение синхронно со штоками сиенитов и имеет варисский возраст. Поисковыми признаками являются приуроченность Sb-Hg-оруденения к контакту эффузивно-сланцевых толщ с карбонатными, повышенная минерализация (флюорит, кварц, блеклые руды, реальгар, аурипигмент и карбонаты) зон дробления карбонатных пород, повышенные кларки Hg при геохим. профилировании и др. В. Кудряшова

10887. О влиянии тектонических процессов на физико-химическое состояние рудоносных растворов. Шлыгин А. Е., Сб. науч. тр. Казахск. горно-металлург. ин-та, 1956, № 13, 17—27

Физико-химические предпосылки в сочетании с литературными примерами привели автора к заключению, что характер рудоносных р-ров определяется тектонич. развитием конкретного участка земной коры. Состав же р-ров зависит от условий обособления их в магматич. очаге. В. Кудряшова

10888. Распределение бария и железа в Меггенском месторождении. Вклад в историю образования колчеданного месторождения Мегген (Вестфалия). Никкель (Die Barium-Eisen-Verteilung im Meggener Lager. Ein Beitrag zur Bildungsgeschichte der Kieslagerstätte Meggen (Westfalen). Nickel Erwin), Chem. Erde, 1956, 18, № 3, 99—137 (нем.)

Рассмотрено образование Меггенского месторождения в связи с распределением барита и пирита в рудном теле. Месторождение приурочено к впадине морского дна типа лагуны, защищенной от моря коралловым рифом. Процесс подводного колчеданного рудообразования происходил в связи с вулканич. деятельностью, при непосредственном участии Cl_2, SO_2, CO_2 и H_2S. Проводится параллель с месторождением Раммельсберг. Г. Воробьев

10889. Твердость цинковой обманки по Виккерсу. Хенриквес (The Vickers hardness of zinc blende. Henriques Åke), Arkiv mineralogi och geol., 1957, 2, № 3, 283—297 (англ.)

Исследована твердость по Виккерсу 21 образца сфалерита из различных месторождений. Пределы хим. состава (в %): Zn 44—66, Cd 0,04—0,65, Ga до 0,05, In до 0,01, Ge до 0,01, Mn 0,003—0,73, Fe 0,005—19,5, Co до 0,03, Ni до 0,003, Cu до 1,5, Ag до 0,003, Sn до 0,01, Pb до 0,2, Mg до 1, Al до 1, Si до 2, As и Hg в одном случае качеств. присутствие. Установлено, что величина твердости является логарифмич. функцией содержания Fe в минерале и сильно зависит от ориентации исследуемого сечения (в пределах от 117 *кг/мм*², грань {001}, до 212 *кг/мм*², грань {111}, при содержании Fe 0,001% и 10%). По шкале Мооса твердость сфалеритов 3,5—4. А. Чемоданов

10890. Медное оруденение в слоях красного лежня окрестностей Ружан [Нижняя Силезия]. Гуня (Okruszcowanie miedzią warstw czerwonego spągowca w okolicy Rózanej. Gunia Tadeusz), Przegl. geol., 1957, 5, № 7, 331—335 (польск.)

10891. Изучение направления рудных растворов и зональность главной жилы Адальберт в Пршибраме. Кутина (Studium der Steigungsrichtung erzführender Lösungen und der Zonalität am Adalbert-Hauptgang in Príbram. Kutina Jan), Chem. Erde, 1957, 19, № 1, 1—37 (нем.)

10892. Некоторые текстуры серноколчеданных руд. Шахов Ф. Н., Изв. вост. фил. АН СССР, 1957, № 4-5, 15—27

10893. К химизму альпийского адуляра. (1). Вейбель, Мейер (Zum Chemismus der alpinen Adulare (1). Weibel Max, Meyer Fred), Schweiz. mineral. und petrogr. Mitt., 1957, 37, № 1, 153—158 (нем.)

Спектральным методом определено содержание 4 щел. и щел.-зем. металлов в 33 образцах адуляра из Аара, Готтарда и Пеннин. Вмещающие породы: диориты, габбродиориты, сиениты, границы, аплитовые граниты, аплиты, горнблендиты, амфиболиты, гнейсы, серицитовые сланцы, доломиты. Пределы содержаний

(в %): K_2O 14,4—16,0, Na_2O 0,32—1,47, BaO 0,007—1,7, CaO 0,01—0,07. Кол-во Na_2O соответствует 3—13 мол.% альбита; вростки последнего обнаружены в корродированных кристаллах адуляра с повышенным содержанием Na. Кол-во CaO соответствует 0,05—0,35 мол.% анортита, но частично может быть отнесено за счет механич. примесей титанита, апатита, кальцита и эпидота. Обсуждаются температурные условия образования адуляра в связи с присутствием альбита.
Г. Воробьев

10894. **О типах дифференциации в траппах Сибирской платформы.** **Лебедев А. П.**, Изв. АН СССР, Сер. геол., 1957, № 2, 55—74

Обзор разнообразных явлений петрографич. неоднородности в составе сибирских траппов и попытка выяснения причин их появления с точки зрения влияния различных видов дифференциации. Библ. 36 назв.
Т. Ионас

10895. **Некоторые данные о метаморфизме колчеданных месторождений Карелии.** **Богданов Ю. В.**, Материалы Всес. н.-и. геол. ин-та, 1957, вып. 21, 114—122

10896. **Петрографическая характеристика разреза через Иртышскую зону смятия в районе Березовского месторождения.** **Иманкулов Ж.**, Тр. Алтайск. горнометаллург. н.-и. ин-та, 1957, 4, 15—37

10897. **О геологии железорудных проявлений в коре выветривания эффузивов Закарпатской области.** **Лесняк В. Ф.**, Геол. сб. Львовск. геол. о-ва при Ун-те, 1957, № 4, 121—127

10898. **Петрография, химический состав и образование гнейсов в области Орлика в Высоком Есенике.** **Новотный** (Petrografie, chemické složení a vznik rul v oblasti Orlíku v Hrubém Jeseníku. **Novotný Miroslav**), Přírodověd. sobr. Ostravského kraje, 1956, 17, № 4, 433—450 (чешск.; рез. русск., нем.)

На основании полевых и лабор. исследований автор приходит к выводу, что гнейсы области Орлика образовались путем обработки девонских осадков р-рами, обогащенными Al, Si, K, Na, а позже — Fe и Mg. Приведен хим. состав названных пород по 6 анализам.
Г. Воробьев

10899. **Содержание щелочей в кианите.** **Хенриквес** (The alkali content of kyanite. **Henriques Ake**), Arkiv mineralogi och geol., 1957, 2, № 3, 271—274 (англ.)

Определено содержание щелочей в кианитах из Хольшёбергет (Швеция), Тессина и Сен-Готарда (Швейцария). Более подробно изучены состав и физ. свойства кианита из Швеции. Пределы содержания в 13 образцах (в %): Na_2O 0,02—0,20; K_2O от <0,01 до 0,05. Пределы полного хим. состава 5 образцов из Швеции (в %): SiO_2 36,31—37; 46, Al_2O_3 61,52—62,72; Fe_2O_3 0,71—0,80; Cr_2O_3 0,01 (1 опр.); Na_2O 0,03; K_2O 0,01; CaO 0,02—0,06; MgO 0,02—0,05; MnO 0,005—0,012; TiO_2 0,03—0,10; P_2O_5 0,06 (1 опр.); H_2O 0,04—0,08.
Г. Воробьев

10900. **Минералогические заметки. 7. Открытие крандаллита в Бельгии.** **Ван-Тассель** (Notes minéralogiques. VII. Découverte de crandallite en Belgique. **Van Tassel René**), Bull. Inst. roy. sci. natur. Belgique, 1956, 32, № 33, 10 p., ill. (франц.)

Крандаллит обнаружен в виде налета и радиально-волокнистых образований в каменноугольных кремнистых сланцах и фтанитах Блатона, Сирольта и Биула. Детально изучен крандаллит из Блатона, макроскопически сходный с вавеллитом. Ассоциирующие минералы: каолин, гипс, пирит и дестинезит. Хим. состав (в %): H_2O- 0,35; H_2O+ 16,35; P_2O_5 31,34; Al_2O_3 34,16; Fe_2O_3 0,51; CaO 12,51; MgO 0,13; Na_2O 0,41; K_2O 0,08; CO_2 1,28; SO_3 1,06; SiO_2 0,99. Уд. в. 2,75. Получены рентгенограммы.
Л. Афанасьева

10901. **Вторая находка хаулеита — βCdS.** **Черный** (Druhý výskyt hawleyitu — βCdS. **Černý Petr**), Časop. mineral. a geol., 1957, 2, № 1, 13—16 (чешск.; рез. англ.)

Впервые описанная в 1955 г. куб. модификация (РЖХим, 1956, 35090), теперь обнаружена в районе Бучник, юго-восточная Моравия. Смесь хаулеита и гринокита присутствует в окисленных сфалеритовых и арсенопиритовых рудах, приуроченных к третичным пропилитизированным андезитам. По данным рентгеновского анализа, величина элементарной ячейки хаулеита $a_0 = 5{,}815$А.
Г. Воробьев

10902. **Распределение радона в рыхлых отложениях при наличии ореолов рассеяния радия.** **Граммаков А. Г., Попретинский И. Ф.**, Изв. АН СССР. Сер. геофиз., 1957, № 6, 789—793

Приведено решение ур-ния диффузии и кривые распределения радона, полученные на основании выведенных ф-л. При наличии в рыхлых образованиях ореолов рассеяния радия распределение радона определяется совместным влиянием процессов эманирования и газообмена.
Р. Хмельницкий

10903. **Галенит в карбонатных породах палеозоя на севере Красноярского края.** **Долгов Ф. Г., Мурашев А. И.** Изв. АН СССР. Сер. геол., 1957, № 8, 93—95

10904. **О новом месторождении целестина в Коппанде, Трансильвания.** **Имре** (A cölesztin újabb előfordulása Koppándon. **Imreh József**), Földt. közlöny, 1957, 87, № 1, 57—62 (венг.; рез. англ.)

Произведено кристаллографич. исследование целестина следующего хим. состава (в %): SrO 55,26, CaO 0,27, BaO 0,85, H_2O 0,12, SO_3 43,51, сумма 100,01.
Г. Воробьев

10905. **Геологическая структура и металлогения Криворожского железорудного бассейна.** **Белевцев Я. Н.** В сб.: Геология и генезис руд Криворожск. железоруд. бассейна. Киев, 1955, 34—67

Излагаются взгляды автора на историю формирования осадочных пород криворожской серии и генезис железных руд. Последние возникли в результате сложных процессов осадочного, метаморфич., гидротермального и гипергенного происхождения.
В. Кудряшова

10906. **Об экзогенном происхождении железных и марганцевых месторождений массива Мутуме (Од).** **Егер, Овтрахт, Рутье** (Sur l'origine exogène des gîtes de fer et de manganèse du massif du Mouthoumet (Aude). **Jaeger Jean-Louis, Ovtracht André, Routhier Pierre**), Bull. Soc. géol. France, 1956, 6, № 4-5, 491—500 (франц.)

В связи с критикой гипотезы авторов в статье Гитара и Пелиссонье (РЖХим, 1957, 71409) дискутируется вопрос о происхождении железных и марганцевых месторождений массива Мутуме и приводятся некоторые данные по стратиграфии, палеогеографии и тектонике района.
Л. Афанасьева

10907. **Обобщенная схема материального баланса процессов образования и превращения нефтей в природе в координатах свободной энергии и времени.** **Андреев П. Ф.** В сб.: Геол. и геохимия, 1(7), Л., Гостоптехиздат, 1957, 189—192

Рассмотрен идеальный случай полного завершения процессов с исчерпанием всех запасов исходных в-в. Органич. в-во, захороненное в толще осадочных пород, представляет собой изолированную систему, где возможны только процессы, приводящие к снижению уровня свободной энергии. Исходной материальной системой процесса фотосинтеза является система $6CO_2 + 6H_2O$, находящаяся на уровне —905,7 *ккал*. В результате внутрисистемного перераспределения энергии возможно образование углеводов с последующим превращением части органич. в-ва в систему

углеводородов ряда C_nH_{2n}, находящуюся на уровне +84,3 *ккал*. Последующие превращения развиваются во времени также в направлении снижения уровня свободной энергии. Механизм этих превращений заключается в самопроизвольных процессах диспропорционирования массы в результате замены связей с относительно малой энергией образования на связи с повышенной энергией. Р. Хмельницкий

10908. О групповом химическом составе и геохимическом возрасте сернистых нефтей Второго Баку. Каримов А. К., Тр. Всес. нефт. н-и. геологоразвед. ин-та, 1957, вып. 105, 181—187

Предложена поправка к анилиновому методу определения группового хим. состава, которой следует пользоваться при анализе сернистых нефтей. Отношения кол-ва тяжелых ароматич. углеводородов (400—550°) к легким (до 250°), которое может служить признаком геохим. возраста нефтей, изменяются с применением этой поправки при анализе с 0,9; 1,4 и 1,6 на 0,6; 0,8 и 0,8 (для трех образцов нефтей соответственно). Отсюда следует, что нефти Волго-Уральской области относятся в большинстве случаев не к нефтям среднего, а, к нефтям глубокого геохим. превращения. Они в общем являются геохимически более древними, чем третичные нефти Грозненской области. Р. Хмельницкий

10909. О клеточных структурах в клареновых углях Донбасса. Штеренберг Л. Е., Докл. АН СССР, 1957, 115, № 1, 171—174

10910. Изучение экзинита и углефикация Грушовских пластов (Остравско-Карвинского угольного бассейна). Малан (Výzkum exinitu a prouhelnění hrušovských slojí v OKR. Malán Oldřich, Uhlí, 1957, 7, № 8, 275—280 (чешск.; рез. русск., англ., франц., нем.)

Исходя из подробного микроскопич. изучения экзинита пластов, расположенных на границе орто- и метатипов, автор намечает «зону критического метаморфоза», и устанавливает ее простирание в разных частях Грушовской толщи. Брахосинклинально залегающие пласты Грушовской толщи отличаются максимальной углефикацией на окраинах этого бассейна и минимальной — в его центре. Преобладает преорогенный метаморфоз. Резюме автора

10911. О находке фосфоритов в девонских отложениях на р. Курейке. Красильников Н. А. Докл. АН СССР, 1957, 114, № 6, 1297—1299

Приведен хим. состав по 6 анализам фосфоритовых конкреций. Г. Воробьев

10912. Происхождение известковых оолитов. Манахан, Литл (The origin of calcareous ooliths. Monaghan P. H., Lytle Melba L.), J. Sediment. Petrol., 1956, 26, № 2, 111—118 (англ.)

Лабораторными исследованиями выявлен механизм образования в природе известковых оолитов. Карбонат Ca осаждался из морской воды (МВ) выпариванием, прибавлением осаждающих агентов и выращиванием сульфато-восстановительных бактерий. Изучено также влияние наиболее важных ионов МВ на формирование осажденного $CaCO_3$. Опыты показали, что оолиты могут образоваться путем хим. осаждения из воды, а также при участии бактерий. Присутствие ионов Mg в МВ скорее приводит к осаждению $CaCO_3$ в виде арагонита, чем в виде кальцита. Установлено, что среда, в которой бактерии могут сыграть большую роль в образовании оолитов, характеризуется недостатком O_2, повышенной величиной pH и присутствием H_2S или сернистых солей. Такая среда имеет весьма ограниченное распространение. З. Векслер

10913. Основные типы гидродинамических профилей областей карста карбонатных и сульфатных отложений. Максимович Г. А., Докл. АН СССР, 1957, 112, № 3, 501—504

Рассмотрены пять основных типов гидродинамич. профилей карстовых вод по видам циркуляции: вертикальной; горизонтальной; вертикальной нисходящей и горизонтальной; вертикальной, горизонтальной и сифонной; вертикальной нисходящей, горизонтальной, сифонной и глубинной. Преобладание того или иного типа зависит от многих природных факторов, в том числе мощности, и пространственного распространения карстующей толщи, геотектонич, и геоморфологич. условий, степени расчлененности рельефа, эпейрогенич. движений и их направления, положения карстовой области относительно морского берега, климатич. условий (современных и недавнего прошлого) и др. К. Богородицкий

10914. К петрографии глинисто-карбонатных пород чокрака и карагана Грозненско-Дагестанской области. Гмид Л. П. Тр. Всес. нефт. н.-и. геологоразвед. ин-та, 1956, вып. 95, 189—197

10915. Минералогия глинистого вещества в почвах эршира и материнских пород. Митчелл, Митчелл (The clay mineralogy of Ayrshire soils and their parent rocks. Mitchell B. D., Mitchell W. A.), Clay Minerals Bull., 1956, 3, № 16, 91—97 (англ.)

Изучены почвы Эршира (Шотландия), залегающие на шести различных материнских породах (осадочных и изверженных). Выделенные фракции <1,4 μ подвергнуты рентгеновскому и термич. анализам. Содержание каолина в почвах на осадочных породах карбона (40—50%) выше, чем в других почвах. Минералогич. состав глинистого в-ва в материнских осадочных породах и почвах является более близким, что объясняется преобладанием физ. процессов выветривания над хим. А. Фуфаев

10916. Электрономикроскопическое исследование структурообразования в лёссах. 1. Влияние диспергирующей среды. 2. Влияние компонентов лёсса на структурообразование. Арипов Э., Берестнева З. Я., Каргин В. А. Коллоидн. ж., 1957, 19, № 1, 14—16; 17—23 (рез. англ.)

1. С помощью электронного микроскопа (увеличение 8—12 тыс. раз) исследованы образцы лёсса Приташкентского р-на. Образцы готовились путем распыления лёсса в сухом виде, а также в виде водн. и спирт. суспензий. Показано, что в водн. среде происходит набухание частиц глинистых минералов лёсса, что проявляется в образовании мелкопористой структуры, обратимо исчезающей при обезвоживании спиртом.

2. Показано, что гуматы аммония вызывают рекристаллизацию гипса, взятого в виде суспензии в воде, в связи с быстрым ростом его кристаллов, и не влияют на строение частиц карбонатов Ca и Mg. Введение последних в водн. суспензии отмытого от карбонатов лёсса вызывает процессы агрегирования его частиц, приводящие к образованию рыхлой структуры. Гипс участвует в процессе формирования структуры лёсса только в присутствии гуматов, вызывая образование крупных плотных агрегатов или плотных образований на поверхности породы. А. Чемоданов

10917. Химический состав и минералогическая структура различных глин. Таката(數種の粘土の化學成分とその鑛物組成の考察.高田成夫),セメントコンクリート, Сэмэнто конкурито, Cement and Concrete, 1957, № 124, 17—20 (японск.)

10918. Минералогия глин Блу-Банд угля № 6 из Иллинойса. Уолтман (The clay mineralogy of the Blue Band of the No. 6 coal of Illinois. Woltman Warren C.), Trans. Illinois State Acad. Sci., 1956, 48, 222—223 (англ.)

Кратко изложены результаты рентгеноструктурного анализа 10 образцов из 9 районов штата. Низкое содержание монтмориллонита в образцах ставит под сомнение вулканич. происхождение Блю-Бенд, хотя вулканич. пепел в исключительно кислой обстановке залегания Блю-Бенд мог и не дать ожидаемого кол-ва монтмориллонита. Р. Хмельницкий

10919. **Минералогия и петрография боксита нового вида из уезда Гуп, провинция Хэнань (Китай). Шюллер** (Mineralogie und Petrographie neuartiger Bauxite aus dem Gun-Distrikt, Honan-Provinz (China). Schüller Arno), Geologie, 1957, 6, № 4, 379—399 (нем.)

10920. **Методы изучения почв и глинистых минералов, применяющиеся в Германской Демократической Республике. Горбунов Н. И., Поляков Ю. А.,** Почвоведение, 1957, № 6, 112—114

10921. **О химическом составе почв Южного Приморья по данным спектрального анализа. Мизеров А. В., Гантнер В. В.,** Вопр. сельск. и лесн. х-ва Дальн. Востока вып. 1, 1956, 29—33

По данным полуколич. спектрального анализа 77 образцов из 11 полных и 7 неполных почвенных разрезов максим. содержания микроэлементов равны (в %): Be $n \cdot 10^{-4}$, As $1 \cdot 10^{-2}$, Sb $1 \cdot 10^{-2}$, Pb $5 \cdot 10^{-3}$, Ga $5 \cdot 10^{-3}$, MO $5 \cdot 10^{-3}$, V $1 \cdot 10^{-2}$, Ti $1 \cdot 10^{-1}$, Cu $1 \cdot 10^{-2}$, Co $1 \cdot 10^{-2}$, Zn $1 \cdot 10^{-2}$, Ni $1 \cdot 10^{-2}$, Zr $5 \cdot 10^{-3}$, Sr $1 \cdot 10^{-2}$, Cr $5 \cdot 10^{-2}$, Ba $1 \cdot 10^{-1}$. Обсуждены вопросы распределения микроэлементов по горизонтам и отдельным генетич. типам почв. Р. Хмельницкий

10922. **Различные почвы как источники фосфата. Фрид, Шапиро** (Phosphate supply pattern of various soils. Fried Maurice, Shapiro R. E.), Soil Sci. Soc. America Proc.. 1956, **20**, № 4, 471—475 (англ.)

Образцы 8 глинистых почв (pH 4,5—6,5) исследованы как источники фосфора для питания растений. Определялись скорость извлечения P и емкость почв. Установлено, что для 4 плохо фиксирующих P почв десорбция фосфата описывается адсорбционной изотермой Ленгмюра. В присутствии воды образуются, по-видимому, насыщающие р-р хим. соединения. А. Чемоданов

10923. **Рассеянные элементы в почвообразующих породах Центрально-Русской лесостепи. Добровольский В. В.** Почвоведение, 1957, № 6, 56—62 (рез. англ.)

С помощью качеств. спектрального анализа исследовано свыше 50 проб новообразований («журавчики», ортштейны и др.) из четвертичных отложений. Приведено распределение Ti, V, Cu, Cr, Ni, Mn, Ba, Sr, Zr, Pb, Ga, Zn, As, Co, Mo, Y, La, Ce в железистых **(I)**, марганцевых **(II)**, карбонатных **(III)**, сульфатных **(IV)**, фосфатных **(V)** новообразованиях и в коллоидно-дисперсной фракции покровных суглинков **(VI)**. В **I, II, III** отмечается обилие элементов-примесей, в **V** и **VI** содержание их резко уменьшается. Основной формой нахождения редких элементов является, вероятно, сорбированное состояние на поверхности коллоидов. Р. Хмельницкий

10924. **О садке галита в Карабогаз-Голе. Блюмберг Я. Б.,** Докл. АН СССР, 1957, **114**, № 5, 1012—1013

10925. **Принципиальная схема развития процессов выщелачивания горных пород и образования подземного карста. Семенов М. П.,** Тр. Лабор. инж. гидрогеол. Водгео. М., Гос. изд-во лит. по стр-ву и архитект., 1957, 155—170

10926. **Исследование инфильтрации растворов под давлением. Овчинников Л. Н., Шур А. С.,** Тр. Ин-та геол. руд. месторожд., петрогр., минералогии и геохимии АН СССР, 1956, вып. 6, 57—72

Экспериментально установлено, что при фильтрации р-ров $CuSO_4$, $CaSO_4$, $MgSO_4$, $MnSO_4$, $NiSO_4$, Na_2SO_4, $CaCl_2$ и NaCl через мраморные фильтры кол-во задержанного на фильтрах в-ва закономерно растет с увеличением давления от 2 до 8 *ат*; фильтрационный эффект сопровождается при этом явлениями ионного обмена между р-ром и материалом фильтра. Изменение конц-ии р-ра на фильтре с изменением давления подчиняется ур-нию $\lg x = -\beta \lg(V_0 - V)/K_2 + \beta \lg P + \lg A$. Коэфф. полупроницаемости *a*, показывающий истинную величину фильтрационного эффекта, с исключением противодействующего влияния диффузии для испытуемых р-ров и давлений колеблется от 16 до 46%. Р-ры 2-валентных металлов обладают величиной фильтрационного эффекта, в 2,0—2,5 раза превышающей соответствующие величины для р-ров одновалентных металлов. В. Кононов

10927. **Химический состав осадков Приапшеронского района. Соловьев В. Ф.,** Мэ'рузэлэр АзэрбССР элмлэр Акад., Докл. АН АзербССР, 1956, **12**, № 10, 709—715 (рез. азерб.)

Химический состав осадков, как показали 62 анализа HCl-вытяжек, изменяется в направлении с севера на юг. Средний хим. состав по типам осадков изменяется от ила к ракушечно-оолитовому песку и ракуше. Содержание CaO и п. п. п. увеличиваются в том же направлении, т. е. зависят от гранулометрич. состава осадков. Изменение содержания Mg согласуется с изменением полуторных окислов, а не с CaO. Изменение хим. состава осадков исследованного района отражает процесс осадочной дифференциации по мере удаления от источника материала к югу. О. Шишкина

10928. **Химический анализ микроскопических шариков космического происхождения, найденных в глубоководных морских осадках. Хехт, Патцак** (Chemische Analyse von in Tiefseesedimenten gefundenen mikroskopischen Kügelchen vermutlich kosmischen Ursprunges. Hecht F., Patzak R.), Astronaut. acta, 1957, **3**, № 1, 47—51 (нем.; рез. англ., франц.)

В колонках глубоководных осадков, взятых в Тихом океане шведской экспедицией в 1947—1948 гг., было обнаружено множество микроскопич. магнитных шариков (сферолитов), имеющих металлич. ядро и оболочку из магнетита. На основании произведенных микроанализов авторы пришли к заключению, что исследованные сферолиты являются осколками метеоритов, попавших на землю в третичный период. С течением времени в результате окисления эти сферолиты превратились частично или полностью в магнетит. Соотношения Fe : Ni в сферолитах аналогичны соотношениям в метеоритах; в сферолитах содержится также Co. При определении возраста слоев осадков и статистич. подсчете числа метеоритных частиц можно установить частоту их попадания в осадки во второй половине третичного периода. О. Шишкина

10929. **К вопросу о номенклатуре химического состава подземных вод. Альтовский М. Е., Швец В. М.,** Тр. Всес. н.-и. ин-та гидрогеол. и инж геол., 1956, сб. 14, 60—64

10930 **Использование меченых атомов в гидрометеорологических и гидрохимических исследованиях. Вульфсон В. И.,** Уч. зап. Ленингр. высш. инж. морск. уч-ща, 1957, вып. 6, 9—18

Приведены литературные данные по содержанию изотопов в водах различных морей и льдов Северного Ледовитого океана, дается обзор распространения изотопов в различных объектах гидрометеорологич. и гидрохим. значения. М. Яншина

10931. Геохимические критерии окислительно-восстановительных обстановок в подземной гидросфере. Щербаков А. В., Сов. геология, сб. 56, 1956, 72—82

Приводятся геологич. и минералогич. критерии природных окислительно-восстановительных обстановок. Для окислительной обстановки: Eh(*мв*) + 250; газы (*мг/л*): O_2 3,5—14,0, H_2S нет, NO_3^- 0,5—1000 и более, NO_2^- 0,05, NH_4^+ мало или нет, Mn^{2+} мало или нет, Fe^{2+} мало или нет, Fe^{3+} 0,1—30,0, коэф. $Fe^{2+}/Fe^{3+} < 0,1$; типичные минер. формы: лимонит, лимонито-кварцевые каркасы сульфидных руд, ярозит, скородит, малахит, азурит и др.; сульфиды и дисульфиды Fe и Cu отсутствуют. Для окислительно-восстановительной обстановки: Eh + 250 — 0; $O_2 < 3,5$, $H_2S < 7,0$ $NO_3^- < 0,5$ NO_2 0,05—1,0, $NH_4^+ < 1,2$, $Mn^{2+} < 1,2$, $Fe^{2+} < 25,0$, $Fe^{3+} < 25,0$, Fe^{2+}/Fe^{3+} 1,0—10,0; лимонит (немного), замещающий сульфиды по тонким трещинам, лимонито-сульфидные каркасы, гётит, гидрогётит и др., пирит, ковеллин, халькозин, борнит, арсенопирит, халькопирит и др. Для восстановительной обстановки (нормальной: Eh от 0 до —150; O_2 нет, H_2S 7,0—105,0, NO_3^- нет, NO_2^- нет, NH_4^+ 1,20—135,0, Mn^{2+} 0,50—75,0, Fe^{2+} 0,10—2000,0, Fe^{3+} мало, $Fe^{2+}/Fe^{3+} < 10,0$; пирит, марказит, арсенопирит, халькопирит и др. Для резковосстановительной обстановки: Eh от —150 до —350; O_2 нет, H_2S 105,0—2000,0, NO_3^- нет, NO_2^- нет, NH_4^+ 135,0—500,0, Mn^{2+} мало, Fe^{2+} мало, Fe^{3+} нет, Fe^{2+}/Fe^{3+} ∞ . Ч. Кроль

10932. Термо-минеральные природные воды и пути их использования в народном хозяйстве. Бедер Б. А., Чуршина Н. М., Изв. Отд. естеств. наук АН ТаджССР, 1957, № 20, 3—9 (рез. тадж.)

10933. Зависимость между pH и электропроводностью в водах бассейна Риу-Негру [Бразилия]. Геснер (Die Beziehung zwischen pH und elektrolytischem Leitvermögen in den Gewässern des Rio Negro-Gebietes. Gessner Fritz), Naturwissenschaften, 1957, **44**, № 8, 258—259 (нем.)

Кратко сообщается о результатах исследований, проведенных с октября 1956 г. по январь 1957 г. Вода в ручьях, источниках, реках бассейна и в верховьях Риу-Негру содержит, вероятно, миним. на Земле кол-во электролита. Приведены диаграммы, показывающие изменение величины электропроводности: в водах бассейна от $\chi_{30} \sim 8 \cdot 10^{-6}$ до $34 \cdot 10^{-6}$, при изменении pH от ~ 6 до ~ 4 и верховьях Риу-Негру от $\chi_{30} \sim 8 \cdot 10^{-6}$ до $12 \cdot 10^{-6}$, при изменении pH от $\sim 4,5$ до 3,7. Р. Хмельницкий

10934. Вертикальное распределение вихревой диффузии в глубоких водах. Кочи (Vertical eddy diffusion in deep water. Koczy F. F.), Nature, 1956, **178**, № 4533, 585—586 (англ.)

10935. О некоторых признаках солености и ее характере в пермских отложениях бассейна верхнего течения р. Мезени и бассейна среднего течения р. Вашки. Плотников М. А., Тр. Коми фил. АН СССР, 1957, № 5, 63—65

Приведены данные о солевом составе трех источников, где преобладает содержание NaCl, Na_2SO_4 и $NaHCO_3$. Сопоставляя состав вод с нахождением в местных мергелях гейлюссита, автор предполагает, что данные соли образуют залежи неглубокого залегания на изученной территории. М. Яншина

10936. Малые элементы в пластовых водах нефтеносных свит Азербайджана. Хацкевич Н. И., Мангасарова А. Г., Тр. Азерб. н.-и. ин-та по добыче нефти, 1956, вып. 4, 310—316

В водах продуктивных свит Азербайджана J содержится в кол-ве (в среднем) 15—20 *мг/л*, но в слабощел. водах меловых отложений Прикаспийского района кол-во J доходит до 65 *мг/л*. Не наблюдается зависимости содержания J от геологич. условий и солевого состава воды, то же относится и к Br. Конц-ии Br увеличиваются до 200 *мг/л* в рассолах, в щел. водах Br обычно меньше (20—30 *мг/л*), распределение NH_4 подчиняется той же закономерности. B содержится в больших кол-вах в щел. водах — до 150 *мг/л* (Майкопская свита Кобыстана), в рассолах $\sim$ 10 *мг/л*. Нафтеновые к-ты присутствуют только в щел. водах. Спектральным анализом в водах продуктивной толщи найдены также Cu, Ti, Sr, Ba. М. Яншина

10937. Рудные минералы и минеральные источники района Ла Мюр, Сарро-Рено (Les minerais métalliques et les sources minérales de la région de la Mure. Sarrot-Reynauld J.), Trav. Lab. géol. Fac. sci. Univ. Grenoble, 1956 (1957), **33**, 135—156 (франц.)

Изложены результаты исследования 28 месторождений металлов области Ла Мюр. Выделены 2 большие группы рудных жил. Первая группа жил тянется меридионально. Она имеет местами мезотермальный, местами эпитермальный характер и образовалась в 2 этапа сначала в альпийский, а затем в герцинский периоды складчатости. Вторая группа жил, широтного направления, имеет гипотермальный и мезотермальный характер и образовалась в герцинский период складчатости, а затем в меловой период. Возможно, что герцинские движения, давшие вторую группу жил, относятся к особой фазе герцинских движений, приведших к образованию меридиональной группы жил. Возможно, что в ходе геологич. времени в области, заключенной между Менз и Визилл, произошли многочисленные изменения гидротермального характера, последним проявлением которых являются воды Ориоля и Ла Мот-Ле-Бэн. Л. Афанасьева

10938. Некоторые данные о характере вод мезозойских отложений Азербайджана. Хацкевич Н. И., Тр. Азерб. н.-и. ин-та по добыче нефти, 1956, вып. 4, 306—309

Воды изученной территории — в основном высокоминерализованные рассолы, Cl—Ca-типа или маломинер. щелочные. Отмечено повышенное содержание J и Br, иногда Br меньше, чем J; спектрально найдены значительные кол-ва других микроэлементов. М. Яншина

10939. Роль Дуная в формировании черноморской солености. Рождественский (Ролята на Дунав за формирането на черноморската соленост. Рождественски А. В.), Тр. Мор. биол. ст. Сталин, 1953 (1954), 48, 1—20 (болг.; рез. англ.)

Химические исследования вод Дуная показали, что минерализация их изменяется в широких пределах, преобладающим анионом является HCO_3 (60%), содержание SO_4 выше, чем в воде Днепра, жесткость средняя. Особенности солевого состава поверхностных слоев воды Черного моря, заключающиеся в повышенной конц-ии HCO_3, CO_3 и пониженной SO_4, объясняются смешением речных и глубинных черноморских вод. Кроме происходящего по схеме Водяницкого подъема к поверхности глубинных черноморских вод автор допускает медленное восходящее движение всей нижнечерноморской водной массы на СЗ и С от Босфора. Сравнение характера дунайского солевого стока со стоком других рек объясняет роль Дуная в формировании солевого состава черноморских вод. О. Шишкина

10940. Определение малых концентраций элементов в водах нефтяных месторождений. Казмина Т. И., Бельков Г. И., Макарова Т. П., Рогачевская Ц. А., Тр. Всес. нефт. н.-и. геологоразвед. ин-та, 1957, вып. 105, 140—173

Описаны методы определения в нефтяных водах окисляемости, нафтеновых к-т, Br, J, NH_4, B, P, F,

Ca^{2+}, Mg^{2+}, Cl^-, HCO_3^-, SO_4^{2-}, Fe^{2+} и полярографич. определения Pb, Zn, Ni. М. Яншина

10941. **Изменения в химическом составе минеральных источников курорта Франтишковы Лазни. Брожек, Коут** (Změny v chemickém složení minerálních zřídel Františkových Lázní. Brožek B., Kout O.), Voda, 1957, 36, № 7, 178—182 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Собраны статистич. данные по изменению мин-ции 22 источников курорта за период с 1819 по 1955 гг. Отмечено общее уменьшение суммы основных анионов для маломинерализованных вод с 26—28 до 23—24 *мг-экв*, для сильноминерализованных вод с 369 до 331—333 *мг-экв*. По-видимому, это объясняется геологич. причинами. Г. Воробьев

10942. **О формировании сероводородных вод Кемери. Якобсон Г. П.**, Изв. АН ЛатвССР, 1957, № 6, 111—126 (рез. лат.)

В водах Кемери содержание H_2S колеблется от нескольких *мг* до 90 *мг/л* в зависимости от гидрогеологич. и гидрохим. условий района. Гидрогеологич. исследованиями автор устанавливает участки с водами, содержащими наибольшие конц-ии H_2S. H_2S образуется в результате биохим. процессов восстановления сульфатов вод саласпилсского гипсоносного горизонта, в присутствии органич. в-в, поступающих из окружающих территорию курорта торфяников, в результате горизонтального стока. М. Яншина

10943. **Графоаналитический метод определения выпадения солей из грунтовых вод в процессе роста их общей минерализации. Давыдов И. Я.**, Изв. АН ТуркмССР, 1957, № 4, 24—30

10944. **Подземные воды среднего Поволжья и нижнего Прикамья. Каштанов С. Г.**, Уч. зап. Казанск. ун-та, 1956, 115, № 16, 161—210

Дана характеристика гидрогеолгич. условий изученной территории и приведены краткие хим. анализы по отдельным водоносным горизонтам. М. Яншина

10945. **О количестве питательных солей в воде Адриатического моря. Предварительное сообщение. Буляя** (Istraživanja o količini hranjivih soli u vodi Jadrana. Prethodni izveštaj. Buljan Miljenko), Glasnik biol. sek. Hrvatsko prirodosl. društvo, 1953 (1955), Ser. 2B, 7, 108—109 (сербо-хорв.; рез. англ.)

В течение ряда лет определялось содержание нитратов, фосфатов и общего фосфора в различных частях Адриатического моря. Найдено (в %): P—PO_4 0,65—1,77; P (общ.) 4,8—11,4; N—NO_3 2,8—7,93, что значительно меньше, чем определено другими авторами в Ламанше (в %): P—PO_4 9,56; P (общ.) 15,0; N—NO_3 51,1. Считается, что массы соленых вод Средиземного моря, богатые в глубоких слоях питательными солями, играют положительную роль в продуктивности Адриатического моря. М. Яншина

См. также: Радиоактивность 10504, 10505, 10507. Структура, состав и св-ва минералов 10392, 10398, 10400, 10424, 10473, 10808. Состав и св-ва руд, почв, пород, природных вод 10961, 10976, 10979, 10982, 10985, 10996, 11025, 11035, 11084, 11085, 11741. Новые элементы 10787—10789. Распределение элементов в природных объектах 11017. Синтез минералов 10399, 10469, 10557, 10784

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Редактор *А. И. Бусев*

10946. **Расчет ошибок в аналитической химии. I. Ошибки измерения. Дёрффель** (Fehlerrechnung in der analytischen Chemie. I. Die Meßfehler. Doerffel Klaus), Z. analyt. Chem., 1957, 157, № 3, 195—200 (нем.)

При изучении аналитич. ошибок предлагается пользоваться выражением для максим. величины суммарной ошибки. В этом случае суммируются относительные ошибки, а не их квадраты, как это делается при подсчете средних значений суммарной ошибки, и математич. выражение для суммарной ошибки оказывается очень простым. Напр., если результаты анализа выражаются ф-лой $p = kx/e = \varphi(x, e)$, где x и e — некоторые измеряемые величины, то после логарифмирования и дифференцирования получаем (отбрасывая знак минус) $dp/p = de/e + dx/x$. Это выражение дает возможность оценить максим. значение суммарной ошибки, если известны ошибки, полученные при определении величин e и x. В. Налимов

10947. **О термической стабильности аналитических эталонов. Сообщение 5. Дюваль** (Sur la stabilité thermique des étalons analytiques. V. Duval Clément), Analyt. chim. acta, 1957, 16, № 6, 545—547 (франц.; рез. англ., нем.)

Исследована термич. устойчивость 12 в-в (бийодат K, метаперйодат K, NH_4J, тиосульфат, Ba, K_2CrO_4, KSCN, $K_3Fe(CN)_6$, $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$, бензойная к-та, 8-оксихинолин, этилендиаминтетрауксусная к-та, комплексон III), используемых в аналитич. химии в качестве стандартов; для некоторых из них получены также ИК-спектры (в области NaCl). Комплексон III может быть полностью дегидратирован и в таком виде взвешен. Сообщение 4 см. РЖХим, 1957, 66348. М. Иванютин

10948. **Систематический ход качественного анализа неорганических катионов методом хроматографии. Мын Най-чан** (色層法無機陽離子定性系統分析·孟乃昌), 化學學報, Хуасюэ сюэбао, Acta chim. sinica, 1957, 23, № 2, 153—155 (кит.; рез. русск.)

Предлагается видоизменение ранее описанного метода (Ольшанова К. М., РЖХим, 1956, 13141) с использованием метилового оранжевого и метилового красного в качестве индикаторов при хроматографировании. Н. Полянский

10949. **Новый дробный метод качественного исследования катионов (в присутствии AsO_2^-, AsO_4^{3-} и PO_4^{3-}). Липчинский** (Нов дробен метод за качество изследоване на катионите (в присъствие на AsO_2', AsO_4''' и PO_4'''). Липчински А. П.), Годишник Хим.-технол. ин-т, 1954, 1, 59—130 (болг.; рез. русск.)

В предлагаемом методе катионы делятся по возможности их одновременного открытия на следующие группы: 1) Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+} и Mg^{2+}; 2) Sb^{3+}, Sb(5+), Bi^{3+} и Cu^{2+}; 3) K и Na; 4) Pb^{2+}, Hg_2^{2+} и Ag^+; 5) Hg(2+), Co^{2+}, Ni^{2+} и Cd^{2+}; 6) Cr^{3+}, Al^{3+}, Sn^{2+}, Zn^{2+}, и Sn(4+). Преимущества метода: возможность открытия катионов при низких конц-иях; независимость хода анализа от содержания нитратов, хлоридов или сульфатов; отсутствие необходимости в пользовании H_2S в качестве основного реактива, возможность выполнения большинства р-ций с р-рами, а не с осадками; быстрота анализа. Полный анализ длится 2,5—3 часа. Недостатки метода: открытие ионов про-

изводится после разбавления р-ра в ходе аналитич. разделения; отсутствие групповых реактивов; невозможность использования метода на данной стадии его изучения для открытия ряда редких металлов.

Н. Полянский

10950. Осаждение из гомогенных растворов. Гордон (Precipitation from homogeneous solution. Gordon Louis), Chem. Prod., 1957, **20**, № 8, 321—323; № 9, 374—375 (англ.)

Обзор. Библ. 54 назв. А. Бусев

10951. Химико-аналитические свойства ксантогенатов. 4. Произведения растворимости ксантогенатов цинка, никеля, железа и кадмия. Пилипенко А. Т., Варченко Т. П., Куделя Е. С., Костышина А. П. Ж. аналит. химии, 1957, **12**, № 4, 457—461 (рез. англ.)

Путем изучения растворимости в воде и в р-рах комплексообразующих в-в (NH_3 для Cd и Ni, $Na_2C_2O_4$ для Fe) определены произведения растворимости метил-, этил-, бутилксантогенатов цинка, никеля, кадмия, этилксантогената железа и пропилксантогената никеля, которые составляют следующие значения: $L_{p_{Zn(CH_3OCS_2)_2}} = (2{,}85 \pm 0{,}5) \cdot 10^{-5}$; $L_{p_{Ni(C_4H_9OCS_2)_2}} = (4{,}51 \pm 0{,}62) \cdot 10^{-18}$; $L_{p_{Zn(C_2H_5OCS_2)_2}} = (1{,}31 \pm 0{,}2) \cdot 10^{-6}$; $L_{p_{Cd(CH_3OCS_2)_2}} = (4{,}6 \pm 1{,}3) \cdot 10^{-14}$; $L_{p_{Zn(C_4H_9OCS_2)_2}} = (3{,}76 \pm 0{,}91) \cdot 10^{-7}$; $L_{p_{Cd(C_2H_5OCS_2)_2}} = 5{,}6 \pm 0{,}6) \cdot 10^{-15}$; $L_{p_{Ni(CH_3OCS_2)_2}} = (11{,}5 \pm 0{,}05) \cdot 10^{-14}$; $L_{p_{Cd(C_4H_9OCS_2)_2}} = (3{,}4 \pm 2{,}0) \cdot 10^{-17}$; $L_{p_{Ni(C_2H_5OCS_2)_2}} = (1{,}37 \pm 0{,}05) \cdot 10^{-12}$; $L_{p_{Fe(C_2H_5OCS_2)_3}} = (4{,}04 \pm 0{,}74) \cdot 10^{-20}$; $L_{p_{Ni(C_3H_7OCS_2)_2}} = (1{,}92 \pm 0{,}30) \cdot 10^{-17}$. Полученные данные подтверждают существование эффекта «утяжеления», исключением является метилксантогенат никеля, который, возможно, существует в виде нескольких модификаций. Сообщение 3 см. РЖХим, 1956, 116383.

В. Типцова

10952. Применение органических производных серы в титриметрическом анализе. III. Титрование меркаптобензтиазолом. Чигалик, Кудрновска-Павликова (Použití organických derivátů síry v odměrné analyse. III. Titrace merkaptobenzothiazolem. Čihalík Jaroslav, Kudrnovská—Pavlíková Eva), Chem. listy, 1957, **51**, № 1, 76—81 (чешск.)

Разработан амперометрич. метод определения Ag, Hg(1+), Hg(2+) и Bi путем титрования р-ром меркаптобензтиазола (I) с капельным Hg-электродом и н. к. э. I образует с Ag, Hg и Bi осадки с весьма небольшим произведением растворимости; возможно титрование слабо диссоциированных солей (напр., $HgCl_2$), или в комплексообразующей среде (напр., Ag-соли в среде NH_4OH). Bi титруют при потенциале —0,35 *в*, остальные — при короткозамкнутых электродах. Титрование вели на воздухе при перемешивании магнитной мешалкой или струей инертного газа. К титруемым р-рам прибавляли 0,5 *M* KNO_3. Кривые титрования L-образной формы. Определение Ag осуществляют при pH 3—7 титрованием 0,05—0,0025 *M* р-ром I; приведенным методом можно определить 10 *мг* — 200 γ Ag. Для определения Hg(2+) необходимо довести pH титруемого р-ра до подходящего значения при помощи ацетатного буфера (до pH 4,5—5), титруют 0,05 *M* р-ром I. Титрование Hg(1+) осуществляют при помощи того же р-ра I при pH 5,6; можно определить 5—10 *мг* Hg. При титровании Bi оптимальное pH составляет 4—5, кол-во Bi — 1,5—10 *мг*, объем титруемых р-ров — 5—30 *мл*. Наоборот, титрованием 0,1—0,01 *M* р-ром $AgNO_3$ можно определить I в спирт. или NH_4OH-среде; избыток NH_4OH не мешает, но в этом случае необходимо наложить более высокое напряжение (∼ 0,4 *в*). Можно определить 5—60 *мг* I. Средние погрешности: при определении Ag ±0,48, Hg(1+) ±0,44, Hg(1+) ±0,39%, Bi ±0,47% и I ±0,48%. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 51543.

Karel Kamen

10953. Хелатометрия. XIV. Роданид трехвалентного железа в качестве индикатора. Вебер, Йохансен (Chelatometrie. XIV. Der Eisen (III) — rhodanid-Indicator. Wehber Peter, Johannsen Werner), Z. analyt. Chem., 1957, **158**, № 1, 7—9 (нем.)

Ионы Fe^{3+} можно титровать 0,1 *M* р-ром этилендиаминотетрауксусной к-ты при 20° и pH 3,0—3,5 с роданидом в качестве индикатора. В присутствии больших кол-в CH_3COO^- результаты не зависят от конц-ии индикатора, вследствие чего оказалось возможным для получения более резкого изменения окраски в конечной точке использовать более высокую конц-ию роданида. При высокой конц-ии ионов можно добавлять эриогрюн B. К 50 *мл* слабокислого р-ра $FeCl_3$ с pH 1—2 добавляют 30 *мл* буферного р-ра (для приготовления его к 80 *мл* H_2O добавляют 3 *г* $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ и затем $CH_2ClCOOH$ до перехода окраски бромфенолового синего из светло-синей в светло-желтую), 3—9 капель 0,1%-ного р-ра эриогрюн B в воде и 3 *г* NH_4SCN, после чего титруют до перехода окраски из красной в зеленую или из коричнево-красной в желтовато-зеленую. Сообщение XIII см. РЖХим., 1957, 60813

В. Типцова

10954. Разделение водорода, кислорода, азота, метана и окиси углерода методом адсорбционной газовой хроматографии. Кириакос, Бурд (Separation of hydrogen, oxygen, nitrogen, methane, and carbon monoxide by gas adsorption chromatography. Kyryacos George, Boord C. E.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 5, 787—788 (англ.)

Для разделения H_2, O_2, N_2, CH_4 и CO предложен метод адсорбционной хроматографии на колонке с алюмосиликатом («молекулярное сито, тип 5А» фирмы Линде). Колонку нагревали до 100°, в качестве газа-носителя употребляли He, пропускаемый со скоростью 25 *мл/мин*. Приведена схема аппаратуры и результаты разделения H_2-O_2-N_2-CH_4-CO и O_2-N_2-CO, присутствовавших в синтетич. смесях и газах, образующихся при окислении углеводородов при т-ре 270°.

Т. Леви

10955. Метод химического анализа полярографией. Ким Най Су (폴라로그라프에 의한 화학 분석법. 김 내 수), 화학과 화학공업, Ж. химии и хим. пром-сти, Хвахак ка, квахак коноп, 1957, № 2, 113—124 (кор.)

Обзор. А. Бусев

10956. Исследование метода титрования до остановки. I. Производное полярографическое титрование, титрование до остановки и потенциометрическая полярография кислот и оснований с двумя сурьмяными электродами. II. Производное полярографическое титрование, титрование до остановки и потенциометрическая полярография кислот и оснований с двумя платиновыми электродами. Эноки, Морисака (分極法滴定の研究. 第 1 報. アンチモン電極による分極中和滴定とポーラログラフィー. 第 2 報. 白金電極による分極中和滴定とポーラログラフィー. 榎健壽, 森坂勝昭), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1957, **77**, № 2, 121—125; 125—128 (японск.; рез. англ.)

I. Производное полярографич. титрование и метод титрования до остановки, обычно используемые для окислительно-восстановительных титрований, применены для определения к-т и оснований с применением Sb-электродов. Теоретич. и практич. аспекты таких титрований обсуждаются на основе потенциометрич. полярографии с Sb-электродами.

II. Доказана применимость Pt-электродов при производных полярографич. титрованиях и титрованиях до остановки, основанных на р-ции нейтр-ции. Кроме того, обсуждаются теоретич. и практич. аспекты таких титрований с применением потенциометрич. полярографии. Н. Полянский

10957. **Использование отражательной спектрофотометрии в химическом анализе. Джованелли** (The application of diffuse reflection spectrophotometry to chemical analysis. Giovanelli R. G.), Austral. J. Exptl Biol. and Med. Sci., 1957, 35, № 2, 143—156 (англ.)

Изложены теоретич. основы применения техники отражательной спектрофотометрии к анализу рассеивающих сред. А. Зозуля

10958. **Точный учет «слепого» опыта при фотометрических определениях. Агтерденбос** (Über die genaue Berücksichtigung des Blindwertes bei colorimetrischen Bestimmungen. Agterdenbos J.), Z. analyt. Chem., 1957, 157, № 3, 161—165 (нем.)

Даны математич. выражения для ошибки фотометрич. анализа при различных способах учета коэф. экстинкции «слепого» опыта. В. Налимов

10959. **Быстрое и точное титрование с применением удобного и компактного автоматического деривационного спектрофотометрического титратора. Мальметадт, Вассалло** (Rapid and accurate titrations with a convenient and compact automatic derivative spectrophotometric titrator. Malmstadt H. V., Vassallo D. A.), Analyt. chim. acta, 1957, 16, № 5, 455—463 (англ.; рез. нем., франц.)

Описанный ранее (РЖХим, 1958, 11145) титратор применен для различных кислотно-основных и окислительно-восстановительных титрований (титрование 0,1 н. HCl 0,1 н. р-ром NaOH в присутствии тимолового синего при 600 *мμ*, фенолового красного при 550 *мμ* или хлорфенолового красного при 575 *мμ*; 0,1 н. р-ра бифталата K 0,1 н. р-ром NaOH в присутствии тимолового синего при Ф 575 *мμ*, крезолового красного при 550 *мμ* или фенолфталеина при 550 *мμ*; CH_3COOH одним р-ром NaOH в присутствии фенолфталеина или тимолфталеина; смеси CH_3COOH с $HClO_4$ р-ром NaOH в водно-ацетоновых р-рах с содержанием ацетона 80% в присутствии бромфенолового синего (1-я точка эквивалентности) и крезолового красного при 575 *мμ* (2-я точка эквивалентности) в обоих случаях; H_3PO_4 р-ром NaOH в присутствии метилового красного (1-я точка эквивалентности) и смеси тимолфталеина с фенолфталеином (2-я точка эквивалентности) при 550 *мμ* в обоих случаях; смеси NH_4OH-H_3BO_3 0,1 н. р-ром HCl в присутствии бромкрезолового зеленого при 550 *мμ*; р-ров Fe^{2+}, арсенита и гидрохинона р-ром Ce^{4+} в присутствии ферроина при 525 *мμ*; р-ра J_2 р-ром $Na_2S_2O_3$ в присутствии крахмала при 600 *мμ* или без индикатора при 350—370 *мμ*). Ошибка титрования, как правило, не превышает ошибку отсчета по бюретке.

Н. Полянский

10960. **Новый метод непрерывного анализа газов. Шваб, Нёйвирт** (Eine neue Methode für kontinuierliche Gasanalysen. Schwab G. M., Neuwirth O.), Chem.-Ingr-Techn., 1957, 29, № 5, 345—347 (нем.; рез. англ., франц.)

Метод непрерывного определения состава газов основан на манометрич. измерениях. Аппаратура состоит из газоизмерителей (ГИ), поглотителей и манометров. При измерениях используется ур-ние Хагена — Пуазейля $dV / dt_2 = \eta_1 / \eta_2 (dV / dt_1)$ (V — объем протекающего газа, η — вязкость, t — время), причем η смеси двух газов вычисляется по ур-нию: $\eta = \eta_1 \{1 + C_2 / C_1 \cdot (d/d_1)^2 [(M_1 + M_2)2M]^{1/2}\} + \eta_2 \{1 + C_1/ C_2 (d / d_2)^2 [M_1 + M_2) / 2M_1]^{1/2}\}$ (d_1, d_2, а также $d = (d_1 + d_2) / 2$ обозначают диаметры молекул, C_1 и C_2 — кол-во молекул с массой M_1 и M_2). Для определения констант аппаратуры проводят сначала глухой опыт, пропуская через ИП воздух. Исходя из наблюдаемых величин понижения давления (p_I, p_{II} и p_{III} — показания ГИ, a и b — конц-ии компонентов), получают для бинарной смеси $p_I / p_{II} = 1 + \eta_1 / (1 - a) \eta_2$, а для трехкомпонентной смеси $p_I / p_{II} = 1 + \eta_1 / \eta_2 (1 - a) + \eta_3 (1 - a - b)$, $p_{II} / p_{III} = 1 + \eta_2 / (1 - b) \eta_2$. Приведены результаты анализа смесей CO и CO_2, а также SO_2, CO и CO_2. При анализе бинарной смеси газ пропускают через р-р KOH, находящийся между двумя ГИ, и отсчитывают показания p_I и p_{II} последних. Для вычислений используют кривую зависимости $p_I : p_{II}$ от $CO_2 : CO$. Теоретич. кривая совпадает при небольшом содержании CO_2 с экспериментальной. При анализе смесей SO_2, CO и CO_2 поглотителями служат 1 н. J и 30%-ный р-р KOH. Из полученных величин p_{II} и p_{III} вычисляют сначала соотношение кол-в $CO_2 : CO$, а окончательные результаты анализа получают с помощью применения ряда кривых зависимости $p_{II} : p_{II}$ от $[CO_2 + CO] : SO_2$. Н. Туркевич

10961. **Экспрессный метод определения влажности влагосодержащих материалов. Бушин В. Н.**, Научн. зап. Ужгородск. ин-та, 1955, 12, 81—87

Для определения влажности материалов на основе измерений электропроводности влагочувствительной эмульсии (к 3%-ному р-ру $MgCl_2$ добавляли воздушно-сухой крахмал в кол-ве 0,25 *г* на 10 *мл* р-ра и кипятили) разработан спец. сорбционный элемент (приведена схема). В указанном элементе влагочувствительная эмульсия находится в виде тонкого слоя на фарфоровой (или стеклянной) трубке высотой 2—2,5 *см* и диам. 1—1,5 *см*. На трубку накладываются 2 Pt-проводника, расположенные параллельно друг другу, вдоль образующей цилиндра. К одним концам проводников крепятся Cu-проводники, подводимые к измерительному прибору, другие концы проводников припаиваются к стенкам трубки и выводятся в середине трубки через ее второй конец, который запаивается. Находящаяся между проводниками эмульсия является мостиком между электродами, проводящими ток. Описанный сорбционый элемент применен для определения содержания влаги над р-ром серной к-ты, для определения влажности почвы и низинного фрезерного торфа. Полученные результаты удовлетворительно согласуются с данными, характеризующими парц. давление паров воды, и результатами весового определения влажности. Т. Леви

10962. **Цветная реакция гидроксамата трехвалентного железа. Часть I. Прямое титрование воды и уксусного ангидрида. Барлтроп, Морган** (The ferric hydroxamate colour reaction. Part I. The direct titration of water and acetic anhydride. Barltrop J. A., Morgan K. J.), Analyt. chim. acta, 1957, 16, № 6, 520—523 (англ.; рез. нем., франц.)

Описан метод определения воды титрованием уксусным ангидридом в органич. р-рителях в присутствии катализатора гидратации $HClO_4$ с использованием гидроксамата $Fe(3+)$ в качестве внешнего индикатора. Изучено титрование р-ров, содержащих различные кол-ва воды в 0,1 н. $HClO_4$. Установлено, что р-ция между водой и уксусным ангидридом экзотермична, и при больших содержаниях воды (≥ 50%) возможны сильные взрывы. Аликвотную порцию анализируемого р-ра разбавляют 0,1 н. уксуснокислым р-ром $HClO_4$ и титруют уксусным ангидридом. Вблизи конечной точки уксусный ангидрид прибавляют по каплям, делая испытание на индикатор после прибавления каждой капли. Для этого 1 каплю титруемого р-ра прибавляют к 1-капле р-ра индикатора (1 *г* $FeCl_3$ растворяют в 100 *мл* C_2H_5OH, к которому предварительно добавлено 0,5 *мл* HCl, и р-р насыщают солянo-

кислым гидроксиламином, полученный р-р при хранении в темной склянке устойчив несколько недель) и разбавляют 5 каплями воды. В точке эквивалентности окраска индикатора переходит из светло-желтой в коричнево-розовую. Для введения поправки на присутствие влаги в р-ре $HClO_4$ и других реактивах необходимо провести контрольный опыт. Удовлетворительные результаты получены при определении воды в уксусной к-те, ацетонитриле, этилацетате, ацетоне, бензоле, CCl_4, диэтиловом эфире, 1,2-диметоксиэтане, тетрагидрофуране и анилине. Получены плохие результаты при определении воды в $CHCl_3$, дихлорэтане, аминах сильно основного характера и спиртах. Описанный метод пригоден также для определения спиртов в органич. р-рителях. Точность определения ±2%. А. Горин

10963. Применение метода термисторного моста для определения воды в твердых телах. Энгелбрект, Дрекслер (Application of thermistor bridge method to determination of water in solids. Engelbrecht R. M., Drexler Sam), Analyt. Chem., 1957, 29, № 7, 1100—1101 (англ.)

Описан метод, заключающийся в последовательном пропускании тока сухого N_2 через исследуемый образец (ИО) твердого в-ва, находящегося в трубке Шварца, и CaH_2, находящегося в реакционном сосуде, снабженном термистором (Т), при одновременном измерении величины максим. изменения сопротивления Т под влиянием воды, увеличенной из ИО сухим N_2, с помощью ранее описанной мостовой схемы (Harris F. E., Nash L. K., Analyt. Chem., 1951, 23, 736). Скорость тока N_2 регулируют таким образом, чтобы она была достаточной для быстрого извлечения воды из ИО, но недостаточной для разрушения зарядки CaH_2 в реакционном сосуде. Максим. изменение сопротивления Т пропорционально содержанию воды в ИО. Калибровочный график снимают путем сопоставления результатов, получаемых данным методом, с результатами метода Фишера для ИО с различным содержанием воды. Разброс точек по обе стороны графика $\leqslant$ 0,05 ед. Чувствительность метода очень высока. Изменение содержания воды в ИО на 0,1% вызывает изменение сопротивления Т на 110 *ом*. Продолжительность одного определения составляет 6—10 мин. и не зависит от скорости достижения максим. изменения сопротивления Т. А. Горюнов

АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Редактор *Ф. П. Судаков*

10964. Применение тиосолей в анализе. V. Новая и более полная схема качественного анализа. Салария (The application of thiosalts in analysis. V. A new and more comprehensive scheme of qualitative analysis. Salaria G. B. S.), Analyt. chim. acta, 1957, 16, № 6, 509—516 (англ.; рез. франц., нем.)

Описана новая схема качеств. анализа катионов, основанная на широком использовании тиосолей и включающая открытие редких и рассеянных элементов, которые наиболее часто встречаются в породах и сплавах (Rh, Ru, Os, Pd, Ir, Ga, In, Re, Ta, Nb, Ge, Sc, редкоземельные элементы, Te, Se, Au, Tl, Ce, Th, Ti, Zr, Li и Be). Сообщение IV см. РЖХим, 1956, 68594. Р. Моторкина

10965. Некоторые изменения в ходе анализа элементов группы соляной кислоты. Карранса-Маркес (Algunas modificationes en la marcha analitica en el grupo del acido clorhidrico. Carranza Márquez Manuel), Bol. Soc. quim, Perú, 1957, 23, № 1, 1—5 (исп.)

Осадок AgCl, Hg_2Cl_2, $PbCl_2$, TlCl и H_2WO_4, выделенный действием 6 н. HCl, фильтруют (или центрифугируют) и промывают 2 раза 2%-ной HCl. Дальнейшей промывкой кипящей водой переводят Pb и Tl в р-р, к которому прибавляют HNO_3, пиридиновый р-р BiJ_3 (Коренман И. М., Z. analyt. Chem., 1934, 99) и ацетон. Образующийся красновато-коричневый осадок комплексного соединения Tl отфильтровывают и открывают Tl по зеленому окрашиванию пламени. Из ацетонового р-ра, содержащего Pb, осаждают Bi 20%-ным р-ром NaOH и после подкисления фильтрата уксусной к-той открывают Pb при помощи K_2CrO_4 или смеси дитизон + KCN. W отделяют от Ag и Hg растворением H_2WO_4 в 2 н. NaOH и открывают восстановлением цинком в H_2SO_4 или $SnCl_2$ в присутствии KSCN или при помощи 1-амино-4-*n*-аминофенилнафталина. Ag отделяют от Hg растворением AgCl в 2 н. NH_4OH и открывают в форме AgCl, AgJ или с помощью *n*-диметиламинобензилиденроданина. Hg открывают по почернению осадка при действии NaOH. Н. Туркевич

10966. Применение хроматографии на бумаге в качественном анализе. Разделение обычных катионов. Пфейль (Papierchromatographie in der qualitativen Analyse. Trennung aller gebräuchlichen Kationen. Pfeil E.), Chem. Labor und Betrieb, 1957, 8, № 5, 177—186 (нем.)

Описано применение метода хроматографии на бумаге (Бинцер 202) для разделения катионов группы H_2S (р-ритель *н*-C_4H_9OH, насыщенный 3 н. р-ром HCl), группы $(NH_4)_2S$ (р-ритель смесь лед. CH_3SOOH-пиридин-конц. HCl, 80 : 6 : 20), группы $(NH_4)_2CO_3$ (р-ритель смесь CH_3OH — лед. CH_3COOH, 98 : 2) и группы щел. металлов (р-ритель смесь CH_3OH-лед. CH_3COOH, 98 : 2). Приведены реактивы для опрыскивания, значения *R* и открываемый минимум для катионов указанных групп. Т. Леви

10967. Исследование и разделение анионных соединений в системах молибден — вольфрам, ниобий — тантал и силикат — фосфат методами хроматографии и электрофореза на бумаге. Блазиус, Чекай (Papierchromatographische und papierelektrophoretische Untersuchung und Trennung von Anionenverbindungen der Systeme Molybdän — Wolfram, Niob — Tantal und Silicat — Phosphat. Blasius E., Czekay A.), Z. analyt. Chem., 1957, 156, № 2, 81—100 (нем.)

Методами радиальной хроматографии и ионофореза на бумаге осуществлено разделение оксалатокомплексов Mo и W; при хроматографировании на бумаге (pH 1,5) в качестве р-рителя использованы смеси, состоящие из спиртов и хлорированных углеводородов. Установлено влияние длины цепи спирта на величины R_f и влияние типа соединения на образование двойных пятен. Отмечено также влияние конц-ии электролита при ионофорезе на разделение ионов. Для разделения Mo и W в форме оксалатокомплексов рекомендуется употреблять 0,1 *M* буферные р-ры, содрежащие избыток ионов $C_2PO_4^{2-}$. При разделении Nb и Ta в форме оксалатокомплексов возможно применение хроматографии на бумаге; в качестве р-рителей использованы смеси кетонов с HCl. Лучшие результаты получены при применении метода ионофореза; в качестве электролитов использованы 0,01 *M* буферные р-ры. Разделение SiO_3^{2-} и PO_4^{3} основано на способности SiO_3^{2-} оставаться на начальной линии при использовании обычных р-рителей. Методом ионофореза обнаружено существование различных кремнийсодержащих продуктов конденсации. Т. Леви

10968. Применение электрохроматографии для разделения ионов. Часть II. Разделение драгоценных

металлов. **Маджумдар, Чакрабарти** (Electro-chromatography in the separation of ions. Part II. Separation of precious metals. Majumdar A. K., Chakrabartty M. M.), Analyt. chim. Acta, 1957, 17, № 2, 228—231 (англ.; рез. франц., нем.)

Описан электрофорез на бумаге смесей катионов Pt^{4+}, Os^{4+}, Ir^{4+}, Ru^{3+}, Au^{3+} и Pd^{2+} в более чем 30 различных р-рах электролитов (р-ры Na, K, и NH_4^+-солей, минер. и органич. к-т комплексона III и р-ры тиомочевины в HCl или в NH_4OH). Почти во всех р-рах достигается четкое разделение зон, по крайней мере четырех компонентов смеси катионов, при содержании этих катионов в смесях в микрохим. кол-вах. Электрофорез следует проводить при 150 *в* в течение 5 час. В некоторых случаях наблюдалось восстановление Rh, Pt, Os и Pd. Часть I см. РЖХим, 1957, 37933. В. А.

10969. **Применение электромиграции на бумаге для разделения ионов. Части IV, V. Мукерджи** (Electro — migration on paper in the separation of ions. Parts IV, V. Mukerjee Hari Gopal), Z. analyt. Chem., 1957, 156, № 3, 184—189; 189—194 (англ.)

IV. Установлена возможность разделения Pt и Hg при использовании в качестве электролита 0,1 н. HCl, лимонной к-ты (I), $H_2C_2O_4$, тартрата K—Na и $Na_2S_2O_3$; Pt и Cu 0,1 н. р-ров KCl, NH_4Cl, HCl и I; Pt и Bi 0,1 н. р-ров цитрата Na (II) и KCN; Pt и Co 0,1 н. р-ров KCl, NH_4Cl, HCl, KSCN и винной к-ты (III); Pt и Fe 0,1 н. р-ров KCl, NH_4Cl, HCl, I, KSCN, KJ, $Na_2S_2O_3$ и KCN; Pt и Zn 0,1 н. р-ров KCl, NH_4Cl, HCl, III, KSCN, II, $H_2C_2O_4$ и KJ; Pt и Co 0,1 н. р-ров KCl, NH_4Cl, HCl, II, KSCN, $H_2C_2O_4$, KJ и $Na_2S_2O_3$; Pt и Ni 0,1 н. р-ров KCl, HCl, NH_4Cl, KSCN, $H_2C_2O_4$, KJ и $Na_2S_2O_3$; Pd и Hg 0,1 н. р-ров I, $H_2C_2O_4$ и KJ, Pd и Cu 0,1 н. р-ров KCl, HCl, NH_4Cl, III и I; Pd и Bi 0,1 н. р-ров KCl, HCl и NH_4Cl, Po и Cd 0,1 н. р-ров KCl, HCl, NH_4Cl, III, KSCN и KJ; Pt и Pd 0,1 н. р-ров HCl и II. Полученные результаты табулированы.

V. Установлена возможность разделения Fe и Al при использовании в качестве электролита 0,1 н. р-ров KNO_3, KSCN, KCl, H_2SO_4, H_3PO_4 и III; Fe и Zn 0,1 н. р-ров KCN (подщелачивают аммиаком), $NaNO_2$ и I; Fe и Co 0,1 н. р-ров комплексона III (IV) (подщелачивают аммиаком), NH_4Cl, тартрата K и Na (V), I, H_3PO_4 и H_2SO_4; Fe и Ag 0,1 н. р-ров KCN (подщелачивают аммиаком или используют без подщелачивания) и H_3PO_4; Fe и Ni 0,1 н. р-ров KSCN, KJ, NH_4Cl, II, V, H_3PO_4 и H_2SO_4; Fe и Hg 0,1 н. р-ров KCN (подщелачивают аммиаком KSCN, KJ, NH_4Cl, II (подщелачивают аммиаком); Fe и Bi 0,1 н. р-ров V (подщелачивают аммиаком), $NaNO_2$ и HCl; Fe и Pb 0,1 н. р-ров IV (подщелачивают аммиаком) и II; Fe и Cu 0,1 н. р-ров H_3PO_4 и KJ; Fe и Cd 0,1 н. р-ров IV (подщелачивают аммиаком) и KJ; Al и Be 1 н. р-ров III. Приведены также результаты разделения тройных и четверных смесей ионов; показано, что Fe^{3+} может быть выделено из различных двойных, тройных и четверных смесей. Осуществлена идентификация катионов в смеси Fe-Zn-Co-Ni. Сообщение III см. РЖХим, 1957, 66374. Т. Леви

10970. **Электромиграция радиоактивных ионов в расплавленных солях. Арникар** (Electromigration d'ions radioactifs dans les sels fondus. Arnikar Harirao Jeevan), C. r. Acad. sci., 1957, 244, № 17, 2241—2243 (франц.)

Методом электрофореза на асбестовой бумаге, пропитанной расплавом $NaNO_3$, при т-ре 350 ±5° осуществлено разделение Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Cl^- и Br^-. Распределение Li определяли пламеннофотометрич. методом, остальных элементов — при помощи радиоактивных изотопов (Na^{22}, K^{42}, Rb^{86}, Cs^{137}, Cl^{36} и Br^{82}). Асбестовую бумагу (62 × 12 × 0,5 *мм*) прокаливают, пропитывают расплавом $NaNO_3$ (25 *мг* на 1 *см*²) и помещают в трубку из стекла пирекс (диам 4, длина 106 *см*), снабженную электронагревателем и термопарой. При напряжении ~ 400 *в* напряженность поля составляет ~ 7 *в/см*. В указанных условиях ионы перемещаются за 2—3 часа на ~30 *см*. Подвижность Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Cl^- и Br^- (10^4 $см^2\ сек^{-1}\ в^{-1}$) составляет соответственно 3,75, 4,16, 3,74, 3,58, 3,38, 1,95 и 1,43. Измерением коэф. диффузии Na^{22} и Cs^{137} в расплаве $NaNO_3$ показано, что полученные результаты примерно соответствуют вычисленным на основе ф-лы Эйнштейна ($v/D = e/kT$). Т. Леви

10971. **Комплексометрическое определение калия. Пиллери** (Komplexometrische Kaliumbestimmung. Pilleri R.), Z. analyt. Chem., 1957, 157, № 1, 1—2 (нем.)

Описан метод, основанный на осаждении K в форме $K_2Na[Co(NO_2)_6]$ и на последующем комплексометрич. титровании Co. К 10 *мл* анализируемого р-ра добавляют 3 *мл* C_2H_5OH, 1 *мл* HNO_3 (1 : 15) и 1 *г* $NaCo(NO_2)_4$ (в виде р-ра в 5 *мл* воды), нагревают 15 мин. на водяной бане и выдерживают 3—4 часа. Осадок отфильтровывают, промывают смесью 60 *мл* 95%-ного C_2H_5OH и 40 *мл* воды до обесцвечивания жидкости и растворяют в горячей конц. HCl. Полученный р-р разбавляют водой, добавляют NH_4OH почти до нейтр. р-ции, 20 *мл* водн. 0,1 *M* р-ра комплексона III и 10 *мл* буферного р-ра с pH 10 (35 *мл* конц. NH_4OH + 5,4 *г* NH_4Cl + + вода до 100 *мл*) и оттитровывают избыток комплексона III 0,1 *M* р-ром $ZnSO_4$ в присутствии нескольких капель спирт. р-ра эриохрома черного Т до появления виннокрасной окраски. Фактор пересчета с Co на K 1,3266. Р. Ларина

10972. **Титриметрическое определения калия. Шалл** (Volumetric determination of potassium. Schall E. D.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 7, 1044—1046 (англ.)

Описан метод, основанный на осаждении K избытком стандартного р-ра тетрафенилборнатрия (I) и на оттитровывании I р-ром соли четвертичного аммония (цетилтриметиламмонийбромид) в присутствии бромфенолового синего в качества индикатора. Метод применен для определения K в удобрениях; при определении 100 *мг* поташа среднее отклонение составляет 0,3%. Описанный метод по быстроте превосходит пламеннофотометрич. и в точности не уступает весовому. Т. Матюшкова

10973. **Прямое комплексометрическое определение** rické stanovení hořčíku ve slitinách hliníku na erio- **эриохрома черного Т. Берак** (Přímé komplexomet- **магния в алюминиевых сплавах с применением** chromčerň T. Berák Lubomír), Hutnické listy, 1957, 12, № 5, 434—435 (чешск.; рез. русск., нем., англ., франц.)

Разработан метод определения Mg в Al-сплавах без предварительного отделения других элементов, которые могут быть маскированы с помощью KCN и триэтаноламина. 1 *мл* 96%-ного р-ра KCN и 10 *мл* триэтаноламина маскируют 100 *мг* Al, 2 *мг* Fe, 5 *мг* Cu, 1 *мг* Mn и 5 *мг* Ni в 130—150 *мл* р-ра при 15±2° и pH ~ 10 в присутствии NH_2OH. Ca и Ti в обычных кол-вах (< 0,05%) не мешают определению. 1 *г* сплава (> 0,4% Mg) растворяют в 20 *мл* HCl (1 : 1), р-р выпаривают до ~ 2—3 *мл* и разбавляют водой до 200 *мл*. К 20 *мл* полученного р-ра прибавляют 80 *мл* воды, 10 *мл* триэтаноламина, 10 *мл* буферного р-ра (11 *г* NH_4Cl + 70 *мл* конц. NH_4OH + вода до 200 *мл*), выдерживают на водяной бане при 15° до получения прозрачного или слегка мутного р-ра, прибавляют 10 *мл* свежеприготовленного 10%-ного р-ра KCN и небольшое кол-во эриохрома черного Т (смесь с NaCl, 1 : 1) и через 5 мин. титруют 0,01 *M* р-ром комплексона III

до светло-синей (в присутствии Fe до зеленоватой) окраски. Н. Туркевич

10974. Смешанный индикатор для комплексометрического определения кальция. Ржоутил (Směsny indikátor pro komplexometrické stanovéní vapníku. Řoutil Řad.), Chem. průmysl, 1957, 7, № 7, 363 (чешск.)

В качестве индикатора при комплексометрич. определении Ca рекомендуется применять смесь 0,40 *г* мурексида, 0,16 *г* этиленового синего, 0,10 *г* Na-соли ализаринового желтого GG и 50 *г* NaCl. Переход окраски индикатора от фиолетовой через сине-фиолетовую до светло-синей. В присутствии NH_4^+-солей индикатор следует растворять в р-ре NaOH, который обычно прибавляется при титровании Ca. Н. Туркевич

10975. Новый спектрометрический метод определения кальция с применением комплексона III. Рамая, Вишну (A new spectrophotometric method for the determination of calcium with the disodium salt of ethylenediaminetetraacetic acid. Ramaiah N. A., Vishnu), Analyt. chem. acta, 1957, 16, № 6, 569—573 (англ.; рез. нем., франц.)

Описан метод определения Ca спектрофотометрич. титрованием р-ром комплексона III (I) в присутствии аммиачного комплекса Cu (II) в качестве индикатора. На основании изучения светопоглощения II в видимой области спектра установлено, что титрование необходимо вести при 630 *mμ*. К аликвотным порциям стандартных р-ров Cu и Ca прибавляют рассчитанный объем аммиака до 2 *М* конц-ии и производят спектрофотометрич. титрование р-ром I, содержащим 50 γ/*л* I. Ошибка определения $\leqslant 2\%$. Р. Моторкина

10976. Определение кальция в силикатных породах. Дуарти-Гимараниш (Sobre o doseamento do cálcio nas rochas solocatadas. Duarte Guimareas A.), Mem. e notic. Museu e lab. mineral. e geol. Univ. Coimbra e Centro estud. geol., 1956, № 41, 44—47 (порт.; рез. франц., англ.)

Приведены результаты сравнительного изучения различных методов определения Ca в силикатных породах: метода Вашингтона (Washington H. S. The chemilal analysis of rocks, 1930; Behr A., Analyse classique des roches silicatées, 1954) и пламеннофотометрич. метода. Установлено, что оксалат Ca легко соосаждается с соединениями Mg и Na. Н. Туркевич

10977. Потенциометрическое определение кальция и магния с использованием электрода третьего рода и висмутового электрода. Кайкарис, Левинскас (Potenciometrinis kalcio ir magnio nustatymes naudojant trečios rūšies ir bismuto elektrodus. Kamakaris V., Levenskas A.) Mokslo darbai, Vilniaus univ. Matem. fiz. ir chem. mokslu ser., Уч. зап. Вильнюсск. ун-та Сер. матем., физ. и хим. н., 1956, 6, 53—58 (лит.; рез. русск.)

Показана возможность потенциометрич. титрования Mg^{2+} р-ром NaOH с Bi-электродом и Ca^{2+} — р-ром $C_2O_4^{2-}$ с безмембранным электродом. Разработан метод потенциометрич. титрования Mg^{2+} и Ca^{2+} с электродом третьего рода (Pb/PbC_2O_4; CaC_2O_4) и Bi-электродом; метод применим при соотношении $CaCl_2 : MgCl_2 \leqslant 10$ и $MgCl_2 : CaCl_2 \leqslant 7$. При добавлении C_2H_5OH в объеме, соответствующем 0,5 объема титрата, можно осуществить титрование при соотношении $MgCl_2 : CaCl_2 \leqslant 10$. Т. Леви

10978. Комплексонометрическое определение кальция и магния при высоком содержании магния. Изакова (Komplexonometrické stanovenie vápnika a horčíka pri vyššom obsahu horčíka. Izáková Kristína), Chem. zvesti, 1957, 11, № 4, 205—211 (словацк.; рез. русск., нем.)

В присутствии больших кол-в Mg^{2+} получаются завышенные результаты комплексонометрич. определения Ca^{2+} вследствие адсорбции Ca^{2+} на $Mg(OH)_2$, выделяющейся при pH 10,5—11. Для устранения этой ошибки рекомендуется проводить титрование при pH 12,0—12,5. Сначала производят предварительное титрование, для чего к 50 *мл* анализируемой пробы ($\leqslant$ 35 *мг* CaO) прибавляют р-р NaOH (*a мл*) до pH ($\geqslant$12 и титруют 0,05 *М* р-ром комплексона III (I) (*b мл*) в присутствии мурексида (II) (смесь с NaCl, 1 : 100). При прямом определении Ca^{2+} к другой аликвотной порции анализируемого р-ра (50 *мл*) прибавляют *b мл* I, после перемешивания прибавляют 20%-ный р-р NaOH в кол-ве, немного меньшем, чем *a мл*, затем добавляют еще р-р NaOH до pH $\geqslant$ 12,0—12,5 и титруют р-ром I в присутствии II до сине-фиолетовой окраски. При обратном титровании р-ром $CaCl_2$ (РЖХим, 1955, 46144) к 100 *мл* анализируемого р-ра прибавляют 5%-ный р-р NaOH до образования мути (муть устраняют прибавлением нескольких капель HCl, 1 : 1), 2 *b мл* I и избыток (2—3 *мл*) I перемешивают, разбавляют водой, подщелачивают 20%-ным р-ром NaOH до pH $\geqslant$ 12, разбавляют водой до 200 *мл*, через 30—40 мин. фильтруют, отбрасывая первые порции фильтрата, отбирают 50 *мл* прозрачного фильтрата и титруют 0,05 *М* р-ром $CaCl_2$ в присутствии II до красно-фиолетовой окраски. При определении Mg^{2+} анализируемый р-р разбавляют до 100—150 *мл* (< 40—48 *мг* MgO в 100 *мл*), нейтрализуют р-ром NaOH, прибавляют 10—15 *мл* буферного р-ра с pH ~10 (54 *г* NH_4Cl и 350 *мл* 25%-ного р-ра NH_4OH в 1000 *мл* р-ра) и р-р I в кол-ве, необходимом для титрования с II, и титруют р-ром I в присутствии эриохрома черного Т (смесь с NaCl, 1 : 100) до синей окраски (без фиолетового оттенка). При анализе доломитов и магнезитов 1 *г* пробы переводят в р-р, осаждают SiO_2 и R_2O_3, фильтрат разбавляют водой до 500 *мл* и далее поступают, как указано выше. Mn^{2+} удаляют осаждением аммиаком в присутствии Br_2 или H_2O_2. Н. Туркевич

10979. Полярографическое определение кадмия в свинцовых и медных рудах. Плашил, Вейсе (Polarografické stanovení kadmia v olověných a měděných rudách. Plašil Z., Weiss D.), Rudy, 1957, 5, № 5, Práce výzkumn. ústavů, 1—2 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Анализируемую пробу (2—4 *г*) размешивают с 15—20 *мл* конц. HNO_3, выдерживают 10 мин., кипятят на песчаной бане до полного растворения и выпаривают с 10—15 *мл* конц. H_2SO_4 до появления белых паров. Остаток еще раз выпаривают с 10—15 *мл* воды, нагревают с 20—30 *мл* воды до осаждения $PbSO_4$ и образования над осадком прозрачного р-ра, разбавляют водой до 100 *мл*, выдерживают 15 мин. и фильтруют. 50 *мл* полученного фильтрата нейтрализуют конц. аммиаком до образования мути, прибавляют 30 *мл* конц. HCl и 0,5—1 *г* восстановленного Fe, перемешивают 20—30 мин. при 40°, охлаждают, разбавляют водой до 100 *мл* и фильтруют. К 50 *мл* полученного фильтрата прибавляют конц. NH_4OH до образования мути (муть устраняют действием HCl), 10 *мл* 10%-ного р-ра гидроксиламина, выдерживают до обесцвечивания р-ра (15—20 мин), нейтрализуют до pH 3,5—4 с помощью конц. NH_4OH или HCl (1 : 5), разбавляют водой до 100 *мл* и через 1 час полярографируют в атмосфере N_2 при —0,6 *в*. Определяют 0,01% Cd. При наличии V определение Cd проводят в присутствии NaF. Н. Туркевич

10980. Электрохроматография бора. Хилл, Меррилл, Пам (Electrochromatography of boron. Hill William H., Merrill Jean M., Palm Betty J.), Arch. Industr. Health., 1957, 15, № 2, 152—15[illegible] (англ.)

Описан метод определения следовых кол-в B в био-

логич. и других материалах, основанный на перемещении борат-иона в электрич. поле по направлению к аноду и на последующем открытии В в форме красного комплексного соединения с куркумином. В качестве электролита употребляют буферный р-р с pH 3,5, состоящий из 1 ч. 0,5 *M* $H_2C_2O_4$ и 10 ч. 0,1 *M* $Na_2C_2O_4$. Ионофорез выполняют при напряжении 175 *в*, в течение 30 мин.; в указанных условиях борат-ион перемещается на 20—40 *мм* от начальной линии. Затем бумагу высушивают и опрыскивают р-ром кумарина (1 *г* порошкообразного препарата заливают 100 *мл* ацетона), через 2 часа экстракт фильтруют, добавляют 40 *мл* насыщ. р-ра $H_2C_2O_4$ и 10 *мл* конц. HCl. Установлено, что интенсивность возникающей красной окраски прямо пропорциональна содержанию бората. Описанным методом открывают ≥ 0,01 γ B. Fe, если оно присутствует, также перемещается в форме оксалатного комплекса по направлению к аноду, но со значительно бо́льшей скоростью. Т. Леви

10981. **Применение метода газовой хроматографии для разделения гидридов бора. Кауфман, Тодд, Коски** (Application of gas phase chromatography to the boron hydrides. Kaufman Joyce J., Todd J. E., Koski W. S.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 7, 1032—1035 (англ.)

Для разделения гидридов В, не устойчивых в воздухе, применен спец. прибор, соединенный с вакуумной системой; анализируемую пробу вводят в предварительно эвакуированный прибор. Газ-носитель — He. Применяют камеры для измерения теплопроводности с термисторами, самописец и спиральные колонки из Cu-трубки (диам. 6 *мм*, длина 3 *м*), заполненные кизельгуром (целит 545). Стационарная фаза — парафиновое масло, трикрезилфосфат или октойль S. Смесь B_2H_6-B_4H_{10}-B_5H_9-B_5H_{11} разделяется в течение 30 мин. при 27° и скорости пропускания He 111 *мл/мин.* (B_5H_{11} при этом разлагается). Смесь C_2H_6-B_2H_6 разделяется в течение 4 мин. при 60° и скорости пропускания He 24 *мл/мин.* Чистоту фракций проверяли методом ИК-спектроскопии. Б. Анваер

10982. **Титриметрическое определение алюминия в глинах оксихинолиновым методом без предварительного удаления кремнекислоты. Исакова, Мирова** (Обемно определяне на алуминия в глини по оксихинолатния метод без предварително отстраняване на силициевата киселина. Исакова Н., Мирева С.), Химия и индустрия, 1957, **29**, № 4, 25—27 (болг.)

Анализируемую пробу (0,2 *г*) сплавляют в Pt-тигле с 2 *г* Na_2CO_3 или со смесью $Na_2CO_3 + K_2CO_3$. Плав обрабатывают водой, нейтрализуют соляной к-той, прибавляют несколько *мл* 3%-ного р-ра H_2O_2, кипятят 10 мин., охлаждают, прибавляют 25 *мл* 20%-ного р-ра NaOH, кипятят несколько минут, разбавляют водой до 250 *мл* и фильтруют. К 50 *мл* полученного фильтрата, подкисленного до pH 3—4, прибавляют при 80—90° по 1 *мл* р-ра оксихинолина (5 *г* реактива в 100 *мл* 2 н. CH_3COOH) на каждые 3 *мг* Al, 2 н. CH_3COONH_4 (до прекращения выпадения осадка) и еще 25 *мл* 2 н. CH_3COONH_4. После охлаждения осадок отфильтровывают, промывают горячей водой (до получения бесцветных промывных вод) и растворяют в 50 *мл* 2—2,5 н. HCl. К полученному р-ру прибавляют 0,5 *г* KBr, титруют 0,1 н. р-ром $KBrO_3$ в присутствии 5-6 капель 0,1%-ного р-ра метилового красного до желтой окраски, через 2 мин. прибавляют 0,5 *г* KJ и выделяющийся J_2 оттитровывают 0,1 н. р-ром $Na_2S_2O_3$. Кол-во Al_2O_3 вычисляют по разности. 1 *мл* 0,1 н. $KBrO_3$ соответствует 0,000425 *г* As_2O_3. Продолжительность определения ~ 3 часа. Н. Туркевич

10983. **Ванадатометрия. Определение одновалентного таллия. Рао, Рао, Рао** (Vanadametry. Determination of thallium (I). Rao K. Bhaskara, Rao G. Jagga, Rao G. Gopala), Z. analyt. Chem., 1957, **157**, № 3, 181—183 (англ.)

Описан новый метод определения Tl+ прямым ванадатометрич. титрованием р-ром $NaVO_3$ в присутствии JCl в качестве катализатора. К аликвотной порции 0,05 *M* H_2SO_4 (0,05—0,3 γ Tl) прибавляют 5 *мл* 0,02 *M* JCl конц. HCl (до конц-ии HCl в конце титрования 7,5 *M*), охлаждают, прибавляют 5 *мл* CCl_4 и титруют 0,05 *M* р-ром $NaVO_3$ до обесцвечивания слоя CCl_4. Ошибка определения ≤ 0,05%. Р. Моторкина

10984. **Спектрофотометрическое исследование комплексных соединений металлов с органическими реактивами, имеющих значение в аналитической химии. Комплексное соединение германия с 3-окситрополоном. Ока, Мацуо** (Spectrophotometric studies on organometallic complexes used in analytical chemistry. On the germanium complex with 3-hydroxytropolone. Oka Yoshinaga, Matsuo Shigeki), Sci. Repts Res. Insts Tohoku Univ., 1956, A8, № 6, 532—539 (англ.)

Ср. РЖХим, 1957, 51558. Приведены спектры поглощения трополона, 3-окси-(I), 3-метокси-, 3-аминотрополонов и их комплексов с Ge(4+). Наибольшее различие спектров поглощения комплекса и реактива наблюдается в случае I. Максимумы светопоглощения I находятся при 320, 362 и 371 *mμ*; при повышении pH появляется максимум при 395 *mμ* с одновременным уменьшением светопоглощения при 320 и 371 *mμ*. Состав комплекса Ge с I выражается соотношением Ge : I, равным 1 : 3; константа образования комплекса $1,26 \cdot 10^{15}$. Оптимальная область существования комплекса лежит при pH < 5,5; при pH > 5,5 наблюдается батохромный эффект. Окраска комплекса подчиняется закону Бера при конц-ии до 2,2 γ/*мл* Ge(4+). А. Зозуля

10985. **Определение свинца в сурьмяных рудах. Плашил, Пруша, Прохазка** (Stanovení olova v antimonových rudách. Plašil Zbyněk, Pruša Jaromír, Procházka Josef), Rudy, 1957, 5, № 5, Práce výzkum. ústavů, 4—6 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Показана возможность полярографич. определения Sb в присутствии Sb, Cu, As, Fe и Sn после восстановления этих элементов гипофосфитом Na. 0,5—2 *г* анализируемой пробы (0,05—20% Pb) кипятят 5 мин. с 50 *мл* конц. HCl, прибавляют 5—6 капель 30%-ной H_2O_2 и снова кипятят 5 мин. Смесь выпаривают досуха с 5—6 каплями 30%-ной H_2O_2 и 10 *мл* 48%-ной HBr и выпаривание повторяют 2 раза с 10 *мл* HBr. Остаток растворяют в 125 *мл* конц. HCl, прибавляют 5 *г* гипофосфита Na, выдерживают ~ 2 часа в темноте, прибавляют 5 *мл* 0,5%-ного р-ра желатины, охлаждают до 20°, разбавляют водой до 250 *мл*, выдерживают 8—10 час., отбирают 100—150 *мл* р-ра, обрабатывают 30—40 мин. с помощью 1 *г* восстановленного Fe, фильтруют и 5—7 *мл* фильтрата полярографируют от —0,3 до —0,6 *в*. Если в анализируемом р-ре отсутствует Sn, то обработку HBr не производят. Н. Туркевич

10986. **Комплексометрическое определение свинца в свинцовых концентратах. Зайчикова Л. Б., Лутченко Н. Н., Иоффе В. П.**, Заводск. лаборатория, 1957, **23**, № 8, 910—911

Для определения Pb в Pb-концентратах применен комплексометрич. метод (Flaschka H., Huditz F., Z. analyt. Chem., 1952, **137**, 172; Flaschka H., Microchemie, 1952, 39, 38). Изучено влияние Ba и Ca, остающихся вместе с Pb при предварительном отделении Pb от сопутствующих элементов сульфатным методом. Присутствие ≤ 2% барита практически не влияет на комплексометрич. определение Pb; при более высоких содержаниях барита получаются заниженные результа-

ты. Для устранения влияния Ba при > 2% барита, последний следует отфильтровать вместе с нерастворимым остатком после разложения навески в HCl и HNO_3. Определению Pb не мешает также присутствие ⩽ 16% CaO; такие кол-ва $CaSO_4$, по-видимому, растворяются при отделении Pb и не попадают в титруемый р-р. Присутствие в титруемом р-ре 7 *г* CH_3COONa или CH_3COONH_4 не влияют на четкость перехода окраски индикатора эриохрома черного Т; не сказывается на результатах титрования изменение т-ры титруемого р-ра в пределах 20—35°. Подробно описана методика определения Pb. Л. Горин

10987. Фотометрическое определение свинца в медных сплавах. Кошлер (Kolorimetrické stanovení olova ve slitinách mědi. Košler Slavomír), Hutnické listy, 1957, 12, № 2, 141—144 (чешск.)

0,5 *г* пробы (< 3% Pb, < 5% Ni, < 5% Mn) растворяют в смеси 5 *мл* насыщ. р-ра NaCl и 40 *мл* HNO_3 (1 : 1), кипятят для удаления окислов N и разбавляют водой до 125 *мл*. 10 *мл* полученного р-ра смешивают с 5 *мл* смеси электролита (1 ч. воды, 2 ч. насыщ. р-ра NaCl и 2 ч. р-ра $MnCl_2$, в 1 *мл* которого содержится 0,2 *мг Mn*) и экстрагируют с помощью 25 *мл* смеси, состоящей из 8 ч. *н*-бутанола и 2 ч. 30%-ного р-ра KSCN. Водн. фазу смешивают с 2 *мл* 10%-ного р-ра винной к-ты, 25 *мл* 25%-ного NH_4OH, 2 *мл* 1%-ного р-ра $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$, 5 *мл* 0,5%-ного р-ра KCN и 10 *мл* 1%-ного р-ра крахмала, охлаждают в водяной бане при 20° в течение 10—20 мин., прибавляют 5 *мл* 1%-ного р-ра $Na_2S \cdot 9H_2O$, разбавляют водой до 100 *мл* и через 15 мин. фотометрируют в кюветах емк. 100 *мл* (толщина слоя 3,5 *см*) при 4360 А (фильтр Hg 436). Погрешность метода ± 0,04%. Вместо KSCN можно применять р-р NH_4SCN (250 *г/л*), не содержащий тиомочевины. При определении Pb в бронзах растворяют 2 *г* пробы в смеси 10 *мл* насыщ. р-ра NaCl и 50 *мл* HNO_3 (1 : 1), удаляют окислы N, разбавляют водой до 250 *мл*, отбирают 20 *мл* р-ра, смешивают с 10 *мл* 10%-ного р-ра винной к-ты и разбавляют водой до 250 *мл*, отбирают 10 *мл* полученного р-ра, прибавляют 5 *мл* смеси электролита (2 ч. 10%-ного р-ра винной к-ты, 2 ч. р-ра NaCl и 1 ч. воды), 25 *мл* 25%-ного NH_4OH, 20 *мл* 0,5%-ного р-ра KCN и 10 *мл* 1%-ного р-ра крахмала и далее продолжают как описано выше. Погрешность определения ±0,35%. За 1 смену работы можно выполнить более 40 определений Pb. Определению Pb мешают Bi, Cd, Sb, As, Fe (> 0,05 *мг* на 100 *мл*) и Sn (> 0,1 *мг* на 100 *мл*). Н. Туркевич

10988. Определение свинца в органических веществах. Гейдж (The determination of lead in organic material. Gage J. C.), Analyst, 1957, 82, № 975, 453 (англ.)

Для получения точных результатов при экстрагировании Pb в форме диэтилдитиокарбаматного комплекса (РЖХим, 1956, 47350) экстрагент — смесь толуола с пентанолом — подвергают предварительной обработке бромом. Br_2 к р-рителю добавляют до получения интенсивно желтой окраски, через 30 мин. р-ритель обесцвечивают встряхиванием с р-ром $NaHSO_3$ и промывают водой. Для полного перехода Pb в диэтилдитиокарбаматный комплекс требуется 15 мин., после этого Pb можно экстрагировать очищ. р-рителем. С. Кобрина

10989. Отделение титана от сопутствующих элементов методом ионообменной хроматографии. Сообщение 1. Разделение титана и железа. Алимарин И. П., Белявская Т. А., Бажанова Л. А., Сер. матем., механ., астрон., физ. химии, 1956, № 2, 167—170. **Сообщение 2. Разделение титана и хрома. Алимарин И. П., Белявская Т. А., Бажанова Л. А.** Ж. аналит. химии, 1957, 12, № 3, 377—380 (рез. англ.)

I. Определены коэф. распределения Fe^{3+} и Ti^{4+} между смолой СБС (I) (в Н-форме) и р-рами HCl и H_2SO_4 различной конц-ии, а также между I и р-рами NH_4SCN различной конц-ии. Установлено, что с повышением конц-ии HCl и H_2SO_4 сорбируемость Fe^{3+} и Ti^{4+} на смоле уменьшается, но не в одинаковой степени для Fe^{3+} и Ti^{4+}, что дает возможность хроматографич. разделения указанных катионов. В случае роданидных р-ров отношение коэф. распределения Fe^{3+} и Ti^{4+} таковы, что отпадает целесообразность применения роданидных комплексных соединений для разделения Fe^{3+} и Ti^{4+}. Разработаны методы колич. разделения Fe и Ti при соотношении от 1 : 10 000 до 1 : 1000 с применением в качестве элюентов р-ров HCl или H_2SO_4. Р. Моторкина

II. Определены коэф. распределения Ti(4+) и Cr(3+) между ионообменными смолами: I (в Н-форме) и анионитом ЭДЭ-10 (II) (в Cl^-, SO_4^{2-} и SCN^--форме) и р-рами HCl, H_2SO_4 и NH_4SCN различной конц-ии, а также 0,5%-ным р-ром комплексона III (III) при различных значениях pH. Полученные данные показывают, что Ti(4+) и Cr(3+) обладают почти одинаковой сорбируемостью (из р-ров HCl, H_2SO_4 и NH_4SCN). На I сорбируемость Ti(4+) и Cr(3+) невелика и падает с увеличением конц-ии к-ты; на II их сорбируемость незначительна. Резкое различие в сорбируемости Ti(4+) и Cr(3+) на I из 0,5%-ного р-ра III использовано для их разделения. Вполне удовлетворительное разделение обоих элементов имеет место при отношениях Ti : Cr от 1 : 100 до 10 000 : 1. А. Немодрук

10990. Быстрое фотометрическое определение титана в медных сплавах. Видман (Photometrische Schnellbestimmung von Titan in Kupferlegierungen. Wiedmann Hugo), Z. Metallkunde, 1957, 48, № 7, 410—412 (нем.; рез. англ.); Metall, 1957, 11, № 11, 942 (нем.)

0,5 *г* Cu-сплава растворяют в 10 *мл* смеси 100 *мл* HCl (1 : 1) и 100 *мл* HNO_3 (1 : 1), охлаждают до 20° и разбавляют до 100 *мл*. К 5 *мл* полученного р-ра последовательно добавляют 10 *мл* 1%-ной аскорбиновой к-ты, 30 *мл* воды и 2 *мл* 6%-ного р-ра хромотроповой к-ты, с помощью HCl (1 : 4) или 20%-ного NaOH устанавливают pH р-ра на уровне 2,5, разбавляют до 100 *мл*, перемешивают и фотометрируют со светофильтром S47E. Показана возможность применения описанного метода для анализа сталей и Al-сплавов. В 1-м случае навеску растворяют в смеси 5 *мл* HCl (1 : 1) и 5 *мл* HNO_3 (1 : 1) с последующим добавлением 10 *мл* $HClO_4$ (уд. в. 1,7); во 2-м случае навеску растворяют в HCl (уд. в. 1,19) с добавлением нескольких капель HNO_3 (уд. в. 1,4). Продолжительность анализа 10—15 мин. Ю. Б.

10991. Определение циркония в стали. Прямой спектрофотометрический метод. Хан, Джонсон (Determination of zirconium in steel Direct spectrophotometric method. Hahn Richard B., Johnson Jack L.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 6, 902—903 (англ.)

Описан метод, основанный на удалении мешающих ионов электролизом и на последующем фотометрировании хлоранилатного комплекса Zr при 525 или 330 *мμ*. При содержании ⩾ 0,1% Zr 0,2—0,5 *г* стали растворяют в ~ 20 *мл* 6 *M* HCl, прибавляют 7 *мл* 72%-ной $HClO_4$, р-р выпаривают до появления обильных паров $HClO_4$, разбавляют водой до 20 *мл* и подвергают электролизу на Hg-катоде (Melaven A. D., Industr. Eng. Chem. Analyt., 1930, 2, 180) в течение 50 мин. при 0,5 *а*. Р-р переносят в мерную колбу емк. 100 *мл*, прибавляют 8 *мл* 0,1%-ного р-ра хлораниловой к-ты, 5 *мл* 72%-ной $HClO_4$, разбавляют до метки и фотометрируют при 525 *мμ*. При содержании < 0,1% Zr 0,5—1,0 *г* стали растворяют в 25—50 *мл* 6 *M* HCl, прибавляют 46 *мл* 72%-ной $HClO_4$,

выпаривают до появления паров $HClO_4$, р-р разбавляют водой до 500 *мл*, и подвергают электролизу в выше указанных условиях. Р-р переносят в мерную колбу емк. 100 *мл*, прибавляют 10 *мл* 72%-ной $HClO_4$ и 13 *мл* $2 \cdot 10^{-4}$ *М* $HClO_4$, разбавляют до метки водой и фотометрируют при 330 *мμ*. Получены результаты, удовлетворительно согласующиеся с данными, полученными с *n*-диметиламинобензоларсоновой и миндальной к-тами.
Д. Васкевич

10992. **Определение гафния в цирконии методом активационного анализа. Штрибель** (Bestimmung des Hafnium-Gehaltes von Zirkon durch Aktivierungs-analyse. Stribel Th.), Z. angew. Phys., 1957, 9, № 6, 293 (нем.)

Описан метод, основанный на измерении с помощью сцинтилляционного счетчика с кристаллом NaJ интенсивности γ-излучения радиоактивного изомера Hf^{179}, образующегося из стабильного изотопа Hf^{178} по р-ции (n, γ) при облучении циркония, содержащего Hf, потоком тепловых нейтронов. Облучение образцов циркония весом ~ 30 *г* в течение 3 мин. потоком $\sim 10^7$ *нейтронов/см²·сек* позволяет определять 10^{-4} вес. ч. Hf с ошибкой до $\approx 5\%$. Открываемый минимум при такой мощности потока нейтронов составляет 10^{-5} вес. ч. Hf. Чувствительность метода может быть повышена улучшением геометрии счетчика, применением селективного одноканального дискриминирования на фотолинии 215 *кэв*, а также, конечно, использованием более мощного источника нейтронов, напр. ядерного реактора. Загрязнение Zr 10^{-4} вес. ч. Hf отвечает увеличению поперечного сечения захвата нейтронов цирконием на $\approx 3\%$. Исходя из этого, автор считает активационный метод определения Hf в Zr достаточно чувствительным.
А. Горюнов

10993. **Разделение циркония и тория методом хроматографии на бумаге. Лебез, Пирш** (Paper chromatographic seperation of zirconium and thorium. Lebez D., Pirš M.), Repts. «J. Stefan» Inst., 1956, 3, 171—173 (англ.)

Успешное разделение Zr и Th достигнуто с р-рителем, состоящим из смеси ацетона с 5%-ным водн. р-ром $H_2C_2O_4$ в отношении 100 : (26—32). Разделение производят при $20 \pm 1°$ по восходящему методу в широких пробирках диам. 5 *см* и длиной 30 *см*, на дне которых помещают 10—20 *мл* р-рителя. На полоски бумаги ватман № 1 шириной 3 *см* наносят $\leqslant 120—130$ γ $ZrCl_4$ и 80—100 γ $ThCl_4$ в 4—6 *мл* водн. р-ра, подкисленного соляной к-той. Хроматографирование останавливают, когда фронт р-рителя продвинется на 10—15 *см* от начальной линии. Разделенные Zr и Th открывают в виде желтых пятен на белом фоне после опрыскивания хроматограммы 0,1%-ным спирт. р-ром кверцетина. Разделение пятен Zr и Th протекает количественно при всех указанных соотношениях компонентов р-рителя. При всех других соотношениях компонентов р-рителя пятна перекрываются. Метод позволяет также отделять Zr и Th от других элементов 3-й аналитич. группы: Fe, Ti и, возможно, U.
А. Горюнов

10994. **Полярографическое определение тория. Грехэм, Ларраби** (Polarographic determinations of thorium. Graham R. P., Larrabee G. B.), Analyst, 1957, 82, № 975, 415—422 (англ.)

Описан метод, основанный на осаждении Th органич. реактивом, растворении осадка и полярографич. определении выделившегося при этом органич. реактива. В качестве органич. реактива использованы *м*-нитробензойная к-та, *м*-нитрофениларсоновая к-та и 8-оксихинолин. Изучено влияние pH на осаждение Th органич. реактивом и на полярографич. определение органич. реактива. Из трех реактивов лучшим является *м*-нитробензойная к-та, которая быстро и высоко избирательно осаждает Th. Метод применим для определения Th в Mg-сплавах, содержащих Zn и редкоземельные элементы. Если присутствует Zr, то необходимо его предварительное отделение.
М. Матюшкова

10995. **Определение ванадия в отложениях на поверхности нагрева котлов и лопатках турбин. Сект К. И., Кузнецова Т. П.**, Заводск. лаборатория, 1957, 23, № 8, 918

Пробу анализируемого в-ва прокаливают, растворяют в 25—30 *мл* H_2SO_4 (1 : 4), р-р нагревают до кипения, прибавляют 5—7 капель HNO_3 (уд. в. 1,4), кипятят 5—7 мин., охлаждают, фильтруют, прибавляют 100 *мл* воды, 1—2 *мл* H_3PO_4, несколько капель 2%-ного р-ра $KMnO_4$ до получения слабо розовой окраски, устойчивой в течение 2—3 мин. (окисление V), 2%-ный р-р $H_2C_2O_4$ до обесцвечивания жидкости (разрушение избытка $KMnO_4$) и 5—7 капель р-ра фенилантраниловой к-ты и через 2 мин. титруют 0,02 н. р-ром железоаммиачных квасцов до перехода вишнево-красной окраски р-ра в зеленую. Для определения растворимых соединений V к 0,25 *г* исходной пробы прибавляют 25—30 *мл* воды, кипятят 20—25 мин., фильтруют, прибавляют 20 *мл* H_2SO_4 (1 : 4), окисляют азотной к-той, добавляют 1—2 *мл* H_3PO_4, несколько капель 20%-ного р-ра $KMnO_4$ до появления устойчивой розовой окраски и далее продолжают, как описано выше. Замечено, что содержание V в непрокаленной пробе золы топлива или отложений обычно больше, чем в прокаленной пробе, что, по мнению авторов, связано с улетучиванием части V в процессе прокаливания при 700°.
Л. Горин

10996. **Фотометрическое определение молибдена в шеелитовых рудах и концентратах. Хоп** (Colorimetric determination of molybdenum in scheelite ores and concentrates. Hope R. P.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 7, 1053—1055 (англ.)

Описан метод, основанный на восстановлении Mo (6+) при помощи KJ в среде 2 *М* HCl и на фотометрировании р-ра роданидного комплекса Mo. Анализируемую пробу (0,2—2,0 *г*) сплавляют с 15 *г* NaOH в Fe-тигле, выщелачивают водой, фильтруют, промывают горячим 0,5%-ным р-ром NaOH и охлаждают. К аликвотной порции полученного р-ра (0,05—0,5 *мг* MoO_3) добавляют при перемешивании 32 *мл* HCl (1 : 2,4), 3 *мл* 25%-ного р-ра NH_4SCN, 3 *мл* 50%-ного р-ра KJ и 2 *мл* 1%-ного р-ра Na_2SO_3 и через 30 мин. фотометрируют при 460 *мμ*. Метод позволяет определить небольшие кол-ва Mo в присутствии большого избытка W.
Т. Матюшкова

10997. **Тенсамметрический метод определения вольфрама. Брейер, Акобян** (Estimation of tungstate ion by tensammetry. Breyer B., Hacobian S.), Analyt. chim. acta, 1957, 16, № 5, 497—500 (англ.; рез. нем., франц.)

Показана возможность колич. определения W по высоте волн, полученных при полярографич. восстановлении WO_4^{2-} при наложенной э. д. с. переменного тока 0,015 *в*. Установлено, что при различных pH и конц-иях W характер волн W различен: при pH 1,8, конц-ии WO_4^{2-} 10^{-3}—$2 \cdot 10^{-3}$ *моль/л* и использовании фосфато-ацетато-боратной смеси или смеси 0,1 н. $HClO_4$ и 0,5 *М* $NaClO_4$ в качестве фона наблюдается 2 волны при —0,4 и —0,64 *в* (по отношению к Hg_2Cl_2-электроду). При меньших конц-иях WO_4^{2-}, а также при pH 4 наблюдается только одна волна, при pH 6 тенсамметрич. волны не наблюдаются совсем. Эти факты объясняются авторами полимеризацией вольфрамовой к-ты в кислых р-рах, а также процессами комплексообразования.
Р. Моторкина

10998. **Фотометрическое определение микрограммовых количеств вольфрама в урано-тантало-вольфрамовых сплавах. Брикер, Уотербери** (Colorimetric determination of microgram amounts of tungsten

in uranium-tantalum-tungsten alloys. Bricker Clark E., Waterbury Glenn R.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 7, 1093—1095 (англ.)

1 *г* анализируемого сплава обрабатывают в Pt-чашке при слабом нагревании водой (2 *мл*), конц. H_2SO_4 (5 *мл*) и конц. HNO_3 (5 *мл*), добавляют конц. HF (0,5 *мл*) и повторяют обработку HF до полного растворения сплава и полученный р-р разбавляют до определенного объема. Аликвотную порцию р-ра (10—250 γ W) выпаривают с 2—3 *мл* конц. H_2SO_4 до появления обильных паров SO_3, количественно переносят с помощью конц. H_2SO_4 в колбу емк. 10 *мл* (общий объем р-ра $\leqslant$ 7 *мл*), охлаждают до комнатной т-ры, прибавляют 3 *мл* р-ра гидрохинона (5,5 *г* гидрохинона растворяют в конц. H_2SO_4 и разбавляют до 100 *мл*), разбавляют до метки, перемешивают и фотометрируют при 478 *мμ*, используя р-р контрольного опыта (3 *мл* р-ра гидрохинона + + конц. H_2SO_4 до 10 *мл*) в качестве р-ра сравнения. Присутствие Ta в кол-вах, равных кол-ву W, не мешает; присутствие больших кол-в U изменяет форму кривой светопоглощения комплекса W с гидрохиноном при ~ 450 *мμ*, при 478 *мμ* влияние U невелико. Sr, Mg, Cd, Ce(4+), Ag, Pb, Bi, Zr, Nd, Al и Tl не мешают; Mo, Fe, Cr, Ti, V и Ru мешают. Расхождение результатов описанного и обычного весового методов 0,02 абс. % и 4 отн. %. С. Кобрина

10999. Выделение малых количеств урана (4) фосфатным методом в присутствии ниобия и тантала. Морачевский Ю. В., Церковницкая И. А., Вестн. Ленингр. ун-та, 1957, № 10, 152—154 (рез. англ.)

Показана возможность отделения малых кол-в U(4+) от Nb и Ta осаждением U(4+) в форме фосфата из р-ра, содержащего $\leqslant$ 0,5 *г* винной к-ты (I) в 100 *мл*; при больших содержаниях I и часть U (20—30%) остается в р-ре в виде комплексного соединения с I. $H_2C_2O_4$ даже при конц-ии 0,005 *г/мл* образует прочный комплекс с U(4+), не разрушающийся при действии $(NH_4)_2HPO_4$. Исследуемый солянокислый р-р восстанавливают жидкой амальгамой Zn в присутствии I и добавляют в качестве коллектора 1 *мл* 2%-ного р-ра нитрата Zr, который осаждают вместе с U(4+) 10%-ным р-ром $(NH_4)_2HPO_4$. Осадок выдерживают 1 час на холоду, отфильтровывают, промывают, спец. промывной жидкостью (50 *мл* 1 н. CH_3COONa + + 70 *мл* 1 н. HCl + 130 *мл* воды), растворяют в 10 н. H_2SO_4 и титруют 0,01 н. р-ром NH_4NO_3 в присутствии фенилантраниловой к-ты в качестве индикатора. Л. Г.

11000. К разделению урана и ванадия с помощью смол-анионитов. Морачевский Ю. В., Гордеева М. Н., Вестн. Ленингр. ун-та, 1957, № 10, 148—151

Показано, что U полностью поглощается анионитами типа ПЭ-9 и ЭДЭ-10 (в Cl^--форме) в виде хлоридного анионного комплекса из р-ров, $\geqslant$ 8 н. по HCl. V в этих условиях не поглощается анионитом и количественно проходит в фильтрат. При отделении U от 6—50 *мл* исследуемого солянокислого р-ра (8 н.) пропускают через колонку с анионитом со скоростью 1 *мл/мин.* и анионит промывают 8 н. р-ром HCl до полного вымывания механически задержанного V. Вытекающий фильтрат с промывными водами собирают и определяют в нем содержание V фотометрич. пероксидным или весовым купфероновым методами. U из анионита вымывают водой (100 *мл*) и определяют фотометрич. пероксидным или весовым аммиачным методами. Получены удовлетворительные результаты; при содержании 0,5—12 *мг* U и 0,25—48 *мг* V относительная ошибка определения U и V не превышает 2%. Л. Горин

11001. Отделение урана от больших количеств железа и алюминия методом анионного обмена в нитратной среде. Окенден, Форман (The separation of uranium from large amounts of iron and aluminium by anion exchange in nitrate media. Ockenden Heather M., Foreman J. K.), Analyst, 1957, 82, № 977, 592—593 (англ.)

Из р-ров нитратов Li, Ca или, в особенности, Al U(6+) сорбируется сильноосновными анионитами значительно больше, чем из р-ров HNO_3. Приводятся данные о зависимости коэф. распределения U (6+) между р-ром $Al(NO_3)_3$ и анионитом деацидит FF. Катионы Fe^{3+} не сорбируются. При отделении миллиграммовых и микрограммовых кол-в U от большого кол-ва Fe^{3+} и Al^{3+} р-р, 0,3 *M* по HNO_3 и 1,6 *M* по $Al(NO_3)_3$, пропускают через колонку с 1,5 *г* деацидита FF в NO_3^--форме. Колонку промывают сначала 0,6 *M* р-ром $Al(NO_3)_3$ (6 *мл*) для удаления Fe^{3+} и затем 8 *M* р-ром HCl (8 *мл*) для десорбирования Al^{3+}. Оставшийся на ионите U(6+) отмывают 0,1 *M* р-ром HCl (25 *мл*). При этом способе очистки U(6+) последний освобождается также от основной массы радиоактивных продуктов деления: в элюате с U остается $\leqslant$ 1% радиоактивности исходного образца. U в элюате определяют фотометрически с использованием H_2O_2 или торона (Na-соль 1-(*о*-арсенофенилазо)-2-нафтол-3,6-дисульфокислоты) после предварительного восстановления U(6+) до U(4+). В. Анохин

11002. Отделение следов марганца электролизом на обновляющемся ртутном катоде. Кориу, Дириан, Ир (Separation of traces of manganese by electrolysis at a renewed mercury cathode. Coriou H., Dirian J., Hure J.), Proc. Meet. Internat. Comm. Electrochem. Thermodyn. and Kinet., 1954, London, 1955, 449—460. Discuss., 460—461 (англ.)

Описан метод отделения малых кол-в (0,4 γ/*л* — 400 *мг/л*) Mn от граммовых кол-в $BeSO_4$(2 *г* Be), $Ca(ClO_4)_2$ (5 *г* Ca) и $U(SO_4)_2$ (5 *г* U) на обновляющемся Hg-катоде поверхностью 1 *см*² (анодом служит Pt-сетка высотой 5 *мм*, диам. 30 *мм* и поверхностью 70 *см*²). Отделение производили в присутствии 2,5 н. H_2SO_4 (в случае $BeSO_4$), 2,5 н. $HClO_4$ (в случае $Ca(ClO_4)_2$) или при pH 3 (в случае $U(SO_4)_2$) при силе тока 4 *а*, скорости истечения ртути 7 *мл/час* и т-ре 21 ± 2° в течение 7 час. Степень отделения Mn (τ) определяли по ур-нию $\tau = 1 - \gamma(t)/\gamma(0)$, где γ_0 и γt — первоначальная конц-ия Mn и конц-ия Mn за время *t* соответственно. Детально изучено влияние конц-ии Mn, величины поверхности анода, вязкости и силы тока. Р. Моторкина

11003. Хроматография на бумаге неорганических ионов. XVI. Заметка о хроматографии на бумаге технеция с применением долгоживущего изотопа. Леви, Ледерер (Paper chromatography of inorganic ions — XVI. A note on the paper chromatography of technetium using a long-life isotope. Levi M., Lederer M.), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1957, 4, № 5-6, 381—382 (англ.)

Изучена возможность отделения Tc^{99} с периодом полураспада $2{,}12 \cdot 10^5$ лет от Re. Разделение перрената и пертехната осуществляют методом восходящей хроматографии. При использовании в качестве подвижных р-рителей бутанола (I) или изоамилового спирта, подщелоченных NH_4OH, достигается лишь частичное отделение Tc от Re, так как Tc не дает четкого пятна. Смеси I с 10—30% CH_3COOH, непригодные для отделения Tc от Re, могут быть использованы для отделения Re от облученного W или Tc от облученного Mo. Если I содержит 10% CH_3COOH, то R_f для MoO_4^{2-} и WO_4^{2-} равен 0. Лучшим подвижным р-рителем для разделения смесей Tc и Re является I с добавкой равного объема HCl. С уменьшением конц-ии HCl разделение становится менее эффективным. Высокую эффективность разделения при значительных конц-иях

HCl авторы связывают с восстановлением Tc(7+). Сообщение XV см. РЖХим, 1957, 37929. Н. Полянский

11004. **Опыт количественного определения ферратов по реакции окисления йодида калия. Предварительное сообщение. Мезенцева Н. М., Слуцкин Р. Л., Федорушин В. Н.,** Сб. студ. научно-исслед. работ. Сибирск. лесотехн. ин-т. Красноярск, 1957, 3—7

Описан метод титриметрич. определения FeO_4^{2-}, основанный на р-циях $2K_2FeO_4 + KJ + 5H_2O = 2Fe(OH)_3 + KJO_3 + 4KOH$; $2Fe(OH)_3 + 3H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 6H_2O$; $KJO_3 + 5KJ + 3H_2SO_4 = 3K_2SO_4 + 3J_2$; $Fe_2(SO_4)_3 + 2HJ = 2FeSO_4 + H_2SO_4 + J_2$. К 10 *мл* р-ра K_2FeO_4 прибавляют избыток р-ра KJ (1,5 : 100), полученную смесь смешивают в атмосфере CO_2 со смесью 100 *мл* воды, 5 *мл* H_2SO_4 (1 : 1) и 7 *г* KJ, выдерживают в темноте 30 мин. и выделившийся J_2 оттитровывают в атмосфере CO_2 р-ром $Na_2S_2O_3$. Полученные результаты близки к данным ранее описанного метода (Петров Б. А., Ормонт Б. Ф., ЖОХ, 1937, 7, 1690), но несколько ниже их. Установлено, что при описанной р-ции самопроизвольного разложения феррата не происходит. Т. Леви

11005. **Быстрый метод определения карбонила никеля в воздухе. Фихтенгольц В. С., Козлова Н. П.,** Заводск. лаборатория, 1957, 23, № 8, 917

Описан метод, основанный на колориметрировании (с диметилглиоксимом) солей Ni, образующихся в результате р-ции $Ni(CO)_4$ с галоидами. Через поглотитель Полежаева, содержащий 2 *мл* поглотительного р-ра (1,5%-ный р-р J_2 в CCl_4), просасывают 1 *л* воздуха за 1 мин., в поглотитель наливают 1 *мл* 10%-ного р-ра Na_2SO_3, взбалтывают до полного обесцвечивания, вводят 1 *мл* свежеприготовленного 3%-ного р-ра $(NH_4)_2S_2O_8$ и 1 *мл* 1%-ного р-ра диметилглиоксима в 5%-ном NaOH, перемешивают, переливают в колориметрич. пробирку и через 2—3 мин. окраску р-ра сравнивают в компараторе с искусственной шкалой, составленной смешением 1%-ного р-ра $K_2Cr_2O_7$, 20%-ного р-ра $Co(NO_3)_2$ и воды, соответствующей 0—0,050 *мг/л* $Ni(CO)_4$. Продолжительность определения 5—7 мин.; миним. определяемая конц-ия 0,002 *мг/л* $Ni(CO)_4$. При определении меньших кол-в $Ni(CO)_4$ через поглотитель просасывают большее кол-во воздуха (3—5 *л*) и перед поглотителем с р-ром J_2 в CCl_4 ставят еще один поглотитель с 2 *мл* CCl_4 (для предотвращения закупоривания входной трубки кристаллами J_2, выделяющимися в результате уноса части CCl_4 из поглотительного р-ра). Л. Горин

11006. **Отделение родия от платины, палладия и иридия методом ионного обмена. Мак-Невин, Мак-Кей** (Separation of rhodium from platinum, palladium, and iridium by ion exchange. MacNevin William M., McKay Edward S.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 8, 1220—1223 (англ.)

Самопроизвольное превращение желтого р-ра хлорида Rh, в котором Rh находится в форме катиона, в розовую модификацию, в которой Rh входит в состав аниона, чрезвычайно затрудняет отделение Rh от остальных металлов Pt-группы. Осаждением гидроокиси Rh небольшим избытком конц. щелочи и последующим растворением осадка в HCl получают желтый р-р катионной формы Rh; Pt, Pd и Ir при такой обработке переходят в форму комплексных анионов. Отделение катионов Rh от анионов Pt, Pd и Ir производят фильтрованием солянокислого р-ра (pH 3,5) через колонку с катионитом дауэкс-50, X-8 при т-ре 60°; Rh сорбируется катионитом, а Pt и Pd проходят без задержки. Ir при такой обработке частично сорбируется вместе с Rh. Для полного отделения Rh от смеси остальных трех элементов к р-ру хлоридов прибавляют 1%-ный р-р гидрохинона и 1%-ный р-р комплексона III, нагревают до кипения, подщелачивают небольшим кол-вом конц. р-ра NaOH, охлаждают до комнатной т-ры, устанавливают pH р-ра на уровне 2,8 добавлением HCl и пропускают ток Cl_2 для окисления Ir. Полученный р-р пропускают через колонку с дауэкс-50, которую затем промывают хлорной водой. Смесь Pt, Pd и Ir полностью вымывается из колонки. Для десорбирования Rh применяют 3 н. HCl; в результате получается препарат спектрально чистого Rh. В. Анохин

11007. **К химии серы. XXXV. Определение углерода в очищенной сере. Фезр, Зауэр** (Beiträge zur Chemie des Schwefels. XXXV. Die Bestimmung von Kohlenstoff im gereinigten Schwefel. Féher F., Sauer K.-H.), Z. Naturforsch., 1957, 12b, № 1, 65 (нем.)

Метод определения C в стали (РЖХим, 1957, 37998) усовершенствован и использован для определения C в очищ. сере. Для полного сожжения анализируемой серы последнюю смешивают с 10-кратным кол-вом PbO_2; газы сгорания пропускают через смесь H_2SO_4 и H_2O_2 с т-рой —50°, а затем через поглотитель. Установлено, что сера, полученная из $BaSO_4$, содержит 0,0051% C; очищ. сера — 0,0019%; неочищ. сера, полученная из газоочистительной массы, содержит 0,0116% C, очищ. сера 0,0021%. Сообщение XXXIV см. РЖХим, 1958, 4072. Т. Леви

11008. **Анализ растворов для фосфатирования. Фотометрическое определение нитрата. Гилберт** (Analysis of phosphating solutions. Gilbert Lloyd O.), Metal Finish., 1957, 55, № 4, 66—67 (англ.)

Описан метод, основанный на образовании окрашенного соединения $Fe(NO)_xSO_4$ при взаимодействии NO_3^- со свежеприготовленным р-ром $FeSO_4$ в присутствии H_2SO_4. 5 *мл* анализируемого р-ра разбавляют до 200 *мл*, отбирают аликвотную порцию 5 *мл*, добавляют 1 *мл* 10%-ного р-ра $FeSO_4$, медленно вводят 5 *мл* конц. H_2SO_4, перемешивают и фотометрируют при 520 *мμ*, используя в качестве р-ра сравнения воду. Закон Бера соблюдается при $\leqslant 5,8$ *г* NO_3^- в 200 *мл* р-ра. В отсутствие атмосферной влаги окраска устойчива. Возможно использование в качестве реактива смеси 10%-ного р-ра $FeSO_4$ и конц. H_2SO_4. Т. Леви

11009. **Фотометрическое определение нитратов в воде в форме оранжевого I. Мидлтон** (Colorimetric determination of nitrate in water as Orange I. Middleton K. R.), Chemistry and Industry, 1957, № 24, 1147—1148 (англ.)

Описан метод, основанный на восстановлении NO_3^- до NO_2^- в кислом р-ре действием Zn-порошка в присутствии Mn^{2+} и на последующем фотометрич. определении NO_2^- при помощи модифицированного реактива Грисса (образование оранжевого I). Степень восстановления NO_3^- до NO_2^-, следовательно, и точность определения NO_3^- увеличиваются с возрастанием pH, достигая максимума (100%) при pH 10,2—11,2, и далее резко уменьшаются до $\sim 80\%$. 50 *мл* анализируемой воды, содержащей 0,2 ч. на 1 млн. нитратного N, помещают в конич. колбу емк. 100 *мл*, прибавляют 2 *мл* конц. NH_4OH, 1 *мл* 1%-ного р-ра $MnSO_4$ в 5%-ной CH_3COOH и 0,2 *г* Zn-порошка, закрывают колбу и энергично встряхивают в течение 5 мин. Р-р фильтруют, отбирают аликвотную порцию 20 *мл*, прибавляют 5 *мл* модифицированного реактива Грисса (0,10% сульфаниловой к-ты +0,08% α-нафтола в 75%-ной CH_3COOH), хорошо взбалтывают, выдерживают 30 мин. и фотометрируют со светофильтром № 602. Для построения калибровочного графика используют р-ры, приготовленные смешением 50, 49, 48 и 47 *мл* воды соответственно с 0, 1, 2 и 3 *мл* 0,00361%-ного р-ра KNO_3 в 0,5 н. NH_4OH. Л. Горин

11010. **Арсенометрическое определение ионов нитрита и аммония. Кельнер, Сабо, Секереш** (Arsenometrische Bestimmung der Nitrit- und Ammo-

niumionen. Kellner Agnes, Szabó Charlotte, Szekeres Ladislaus), Z. analyt. Chem., 1957, 157, № 1, 13—17 (нем.)

Описан метод, основанный на окислении NO_2^- и NH_4^+ смесью $KBrO_3$-KBr и на оттитровывании избытка окислителя р-ром As_2O_3 в кислой среде в присутствии йодо-крахмального индикатора. При определении NO_2^- к 5—10 *мл* ~ 0,1 н. р-ра NO_2^- добавляют 10—20 *мл* 0,1 н. $KBrO_3$, содержащего 20 *г* KBr на 1 *л* р-ра, и 4 н. HCl до получения кислотности 0,5—0,1 н. по HCl, выдерживают 15 мин. (для полного окисления NO_2^-), добавляют 5—10 *мл* воды и титруют 0,1 н. р-ром As_2O_3 до появления синей окраски в присутствии 3 капель 0,1 н. KJ и 2 капель 2%-ного р-ра крахмала. 1 *мл* 0,1 н. $KBrO_3$ соответствует 2,300 *мг* NO_2^-. При определении NH_4^+ к навеске, содержащей ~ 3 *мг* NH_3, добавляют 10 *мл* 0,1 н. $KBrO_3$, подкисляют 4 н. р-ром HCl (2 *мл*), выдерживают 15 мин. (для выделения свободного Br_2), добавляют 2 *мл* 7 н. NaOH, выдерживают 15 мин. (для полного окисления NH_4^+), подкисляют 4 н. р-ром HCl (2 *мл*) и титруют 0,1 н. р-ром As_2O_3. 1 *мл* 0,1 н. $KBrO_3$ соответствует 0,5677 *мг* NH_3. Р. Ларина

11011. Исследования в области ферриметрии. Часть II. Определение гидроксиламина с использованием сульфата меди как катализатора. Рао, Рао (Studies in ferrimetry. Part II. Determination of hydroxylamine — use of copper sulphate as catalyst. Rao K. Bhaskara, Rao G. Gopala), Z. analyt. Chem., 1957, 157, № 2, 100—104 (англ.)

Гидроксиламин быстро и количественно окисляется с помощью Fe(3+) до N_2O в присутствии $CuSO_4$ даже при комнатной т-ре. При определении NH_2OH к определенному объему ~ 0,05 *M* $NH_4Fe(SO_4)_2$ прибавляют аликвотную порцию 0,025 *M* NH_2OH и 5 *мл* ~1 %-ного р-ра $CuSO_4$, разбавляют водой до 50 *мл*, выдерживают 5—10 мин. при комнатной т-ре, подкисляют разб. серной к-той и оттитровывают Fe(2+) стандартным р-ром $NaVO_3$ в присутствии Ва-соли дифениламинсульфокислоты в качестве индикатора. Часть I см. РЖХим, 1958, 11013. А. Зозуля

11012. Полярографическое определение мышьяка. Цао Цзинь-хун, Лу Юн-цюань, Тан Тэн-хань (砷的極譜分析法. 曹金鴻. 盧湧泉. 湯騰漢), 藥學學報, Яосюэ сюэбао, Acta pharmac. sinica, 1957, 5, № 1, 9—16 (кит.; рез. англ.)

Изучено полярографич. поведение As(3+) в р-ре HCl. As(3+) на фоне 1—3 *M* HCl в отсутствие желатины дает 2 хорошо выраженные волны. 1-я волна наиболее пригодна для колич. определения As(3+); величина диффузионного тока прямо пропорциональна конц-ии As при 10^{-6}—$2 \cdot 10^{-3}$ *M*. Присутствие следов желатины изменяет форму волны и сдвигает потенциал полуволны к более отрицательным значениям. Когда конц-ия желатины > 0,02%, обе полярографич. волны сливаются в одну растянутую волну, делая невозможным измерение потенциала полуволны и диффузионного тока. Резюме авторов

11013. Исследование в области ферриметрии. Часть I. Определение арсенита с помощью железных квасцов с использованием четырехокиси осмия и однохлористого йода в качестве катализаторов. Рао, Рао (Studies in ferrimetry. Part I. Determination of arsenite with ferric alum using osmium tetroxide and iodine monochloride as catalysts. Rao K. Bhaskara, Rao G. Gopala), Z. analyt. Chem., 1957, 157, № 2, 96—100 (англ.)

Медленно протекающая в среде H_2SO_4 р-ция окисления As(3+) с помощью Fe(3+) значительно ускоряется при добавлении катализаторов (OsO_4, JCl) и может быть использована для колич. определения As(3+). **При определении As(3+) к 10 *мл* ~0,5 *M* р-ра Fe(3+)** + 10 *мл* ~ 0,01 *M* р-ра As(3+) прибавляют H_2SO_4 (общая кислотность после разбавления ⩽0,5 *M*), разбавляют водой до 50 *мл*, закрывают колбу пробкой, снабженной клапаном Бунзена, нагревают на кипящей водяной бане ~ 5 мин., охлаждают и образующееся Fe(2+) оттитровывают стандартным р-ром $NaVO_3$ в присутствии Ва-соли дифениламиносульфокислоты в качестве индикатора. В случае использования в качестве индикатора JCl к ~ 0,01 *M* р-ру As(3+) прибавляют избыток 0,10 н. р-ра Fe(3+), H_2SO_4 (общая кислотность р-ра после разбавления 1 н.) и 2 *мл* 0,005 *M* JCl, разбавляют водой до 30 *мл*, нагревают 15 мин. на кипящей водяной бане и Fe(2+) оттитровывают р-ром $NaVO_3$, как описано выше. Для приготовления 0,005 *M* JCl 0,279 *г* KJ + + 0,178 *г* KJO_3 растворяют в 250 *мл* воды и немедленно прибавляют 250 *мл* конц. HCl; если при добавлении к полученному р-ру нескольких *мл* $CHCl_3$ слой последнего не окрашивается в розовый цвет, это свидетельствует об отсутствии свободного J_2. А. Зозуля

11014. III. Йодометрическое определение арсенитов кондуктометрическим титрованием. Чаушеску (III. Dozarea iodometrică a arseniţilor prin titrare conductometrică. Ceauşescu D.), Studii şi cercetări ştiinţ. Acad. RPR. Baza Timişoara. Ser. ştiinţe chim., 1956, 3, № 1-2, 97—102 (рум.; рез. русск., франц.)

Кондуктометрическое определение арсенитов основано на их титровании йодом в присутствии $NaHCO_3$ и происходящей при этом замене менее подвижных ионов HCO_3^- на более подвижные ионы J^-: $AsO_2^- + 4HCO_3^- + J_2 + 2H_2O = AsO_4^{3-} + 2J^- + 4H_2CO_3$. Особенно хорошие результаты получены в присутствии NaOH, так как на окислительно-восстановительную р-цию расходуются ионы OH^-, что обеспечивает очень четкий перелом кривой кондуктометрич. титрования. Разница в определении точки эквивалентности кондуктометрич. и визуальным методами не превосходит 5%. Сообщение II см. РЖХим, 1958, 7522. Н. Полянский

11015. Определение сурьмы в галените. Вейсс, Плашил (Stanovení antimonu v galenitech. Weiss D., Plašil Z.), Rudy, 1957, 5, № 5, Práce výzkum. ústavů, 3—4 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Описан метод, основанный на соосаждении Sb с MnO_2, растворении осадка в HCl, восстановлении гипофосфитом Na и полярографировании. 1—5 *г* анализируемой пробы обрабатывают 2—3 часа 75 *мл* HNO_3 (1 : 2), кипятят 30 мин. и фильтруют, промывая фильтр теплой водой до получения 150—200 *мл* фильтрата. К полученному фильтрату прибавляют 10%-ный р-р NaOH до pH 1—3, 5 *мл* 5%-ного р-ра $Mn(NO_3)_2$ и при т-ре кипения 2 *мл* 2%-ного р-ра $KMnO_4$, кипятят 3—5 мин., фильтруют в теплом состоянии и повторяют соосаждение Sb. Полученные осадки соединяют, промывают водой и растворяют на фильтре в смеси 30 *мл* HCl (1 : 2) и 2—3 *мл* 30%-ного р-ра H_2O_2. Из фильтрата кипячением устраняют H_2O_2, охлаждают, прибавляют 0,5—1 *мл* 2%-ного р-ра $KMnO_4$ (избыток $KMnO_4$ удаляют действием 0,5 *мл* 20%-ного р-ра $(COOH)_2$), 40 *мл* конц. HCl, 5 *мл* 50%-ного р-ра гипофосфита Na и 5 *мл* 0,5%-ного р-ра желатины, разбавляют водой до 100 *мл* и через 8—10 час. полярографируют от 0 до —0,3 *в*. Н. Туркевич

11016. Применение экстракции для повышения чувствительности колориметрического определения хрома с α-нафтиламином. Полянский В. Н., Сб. тр. Моск. веч. металлург. ин-т, 1957, вып. 2, 253—254

Описана возможность повышения чувствительности известного фотометрич. метода определения Cr с помощью α-нафтиламина путем экстрагирования окрашенного комплекса изоамиловым спиртом. К анализируемому р-ру в делительной воронке добавляют р-р

реактива (0,5 *г* α-нафтиламина растворяют в небольшом кол-ве ацетона и к полученному р-ру прибавляют 50 *г* винной к-ты, растворенной в 100 *мл* воды), 5—10 *мл* изоамилового спирта, встряхивают 0,5 мин. и фотометрируют органич. слой. Чувствительность определения $1 \cdot 10^{-4}$ *г/л* Cr (без применения экстракции $1 \cdot 10^{-3}$ *г/л* Cr). Р. Моторкина

11017. Определение фторидов в тканях растений, в воздухе и в воде. Аппаратура и методика работы. Гвиртеман, Мавродиняну, Ко (Determination of fluorides in plant tissue, air, and water. Apparatus and procedures. Gwirtsman Joseph, Mavrodineanu Radu, Coe R. R.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 6, 887—892 (англ.)

Описаны новые конструкции прибора для отгонки F с водяным паром из солянокислого р-ра при регулируемой т-ре 135 ± 2° и эффективного абсорбера для поглощения F из воздуха, из которого можно непосредственно отгонять F. Влажную или сухую растительную ткань смешивают с CaO (~10% от веса сухой ткани), не содержащей F, смачивают водой, выпаривают, выдерживают под ИК-лампой ~ 4 часа и озоляют 2 часа при 600°. Золу сплавляют с 5-кратным кол-вом NaOH 10 мин. при 600°. Охлажденный плав растворяют в миним. кол-ве воды и помещают в прибор для отгонки, прибавляют 0,5 *г* стеклянной ваты, 50 *мл* 70%-ной $HClO_4$ и 2 *мл* 25%-ного р-ра $AgClO_4$ (общий объем р-ра не должен превышать 150 *мл*) и отгоняют F, собирая 400—500 *мл* дистиллята в течение 65 мин. В полученном дистилляте определяют F^- фотометрич. титрованием 0,00145 или 0,01 н. р-ром $Th(NO_3)_4$ при pH 3,0 ± 0,05 в присутствии ализаринсульфоната Na; применяют фотометр с зеленым светофильтром с максимумом пропускания при 520 *мμ*. Возможно также визуальное титрование F^- (РЖХим, 1956, 10127). При определении F^- в воде в зависимости от конц-ии F^- последний отгоняют непосредственно или после предварительного концентрирования в присутствии CaO. И. Рысс

11018. Скоростной термохимический метод определения активного хлора. Шрайбман С. С., Заводск. лаборатория, 1957, 23, № 8, 918—919

Описан метод определения активного Cl в гипохлоритных р-рах, основанный на измерении повышения т-ры в результате экзотермичной р-ции между Cl_2 и $Na_2S_2O_3$. В пробирку спец. прибора наливают 10 *мл* 10%-ного р-ра $Na_2S_2O_3$, отмечают показания термометра и при непрерывном перемешивании прибавляют 10 *мл* анализируемого р-ра, доведенного до комнатной т-ры. Перемешивание продолжают до прекращения подъема т-ры. Содержание активного Cl вычисляют по ф-ле $X = [T_3 - 0{,}5(T_1 + T_2)] \cdot K$, где X — конц-ия активного Cl в *г/л*, T_1, T_2 и T_3 — соответственно максим. т-ры р-ра $Na_2S_2O_3$ до р-ции, анализируемого р-ра до р-ции, и смеси после р-ции, а K — температурный коэф. прибора, показывающий кол-во активного Cl, соответствующее подъему т-ры на 1°. K, устанавливаемый 1 раз на все время работы прибора путем параллельного определения активного Cl в какой-либо пробе обычным и предлагаемым термохимич. методами, несколько меняется в зависимости от конц-ии гипохлорита; однако это изменение незначительно и при цеховом контроле им можно пренебречь. Продолжительность определения 2—3 мин. Показана возможность замены $Na_2S_2O_3$ нитритом и H_2O_2. Л. Горин

11019. К определению хлоридов методом Мора. Белчер, Макдоналд, Парри (On Mohr's method for the determination of chlorides. Belcher R., Macdonald A. M. G., Parry E.), Analyt. chim. acta, 1957, 16, № 6, 524—529 (англ.; рез. нем., франц.)

Детально изучен процесс титрования Cl^- по методу Мора. Подтверждено, что применяемый в качестве индикатора р-р K_2CrO_4 должен быть предварительно нейтрализован или приготовлен растворением смеси (4,2 : 0,7) K_2CrO_4 и $K_2Cr_2O_7$ в 100 *мл* воды. Оптимальное кол-во такого индикатора для каждого титрования составляет 1 *мл*. При использовании нейтр. индикатора титрованию не мешают PO_4^{3-}, AsO_4^{3-}, F^-, Al^{3+} и Zn^{2+}. Влияние Fe^{3+} устраняют добавлением NaF. $C_2O_4^{2-}$ удаляют осаждением в форме CaC_2O_4. Маскирование различных катионов комплексоном III не дает удовлетворительных результатов. Р. Моторкина

11020. Открытие на бумажных хроматограммах йодсодержащих соединений. Гавеновский (The detection of iodine-containing compounds on paper chromatograms. Gawienowski A. M.), Analyst, 1957, 82, № 975, 452—453 (англ.)

При открытии на бумажных хроматограммах (БХ) йодсодержащих соединений по р-ции между $Ce(SO_4)_2$ и мышьяковистой к-той образуются белые пятна на желтом фоне, окраска которого устойчива лишь в течение 1—2 дней. Для повышения устойчивости окраски фона рекомендуется производить дополнительное опрыскивание БХ 1%-ными водн. р-рами сульфата бруцина (I) или сульфаниловой к-ты (II); при этом желтая окраска фона вокруг белых пятен в результате взаимодействия избытка $Ce(SO_4)_2$ с I или II переходит соответственно в малиновую или коричневую, устойчивую по крайней мере в течение 1 месяца. Другим преимуществом дополнительного опрыскивания БХ р-рами I или II является возможность более легкой интерпретации БХ благодаря большему контрасту между темным (малиновым или коричневым) фоном и белыми пятнами. А. Горюнов

11021. Ванадатометрия. Определение роданида. Применение монохлорида йода в качестве катализатора. Рао, Муртхи, Рао (Vanadametry. Determination of thiocyanate. Use of iodine monochloride catalyst. Rao K. Bhaskara, Murthi R. V. V. S., Rao G. Gopala), Z. analyt. Chem., 1957, 157, № 3, 178—181 (англ.)

Описан метод определения SCN^-, основанный на окислении SCN^- ванадатом Na и на оттитровывании избытка последнего р-ром соли Мора. К 5 *мл* 0,02 *M* KSCN прибавляют 10 *мл* 0,1 *M* $NaVO_3$, 15 *мл* конц. HCl, 1 *мл* 0,005 *M* JCl и через 10 мин. избыток $NaVO_3$ оттитровывают р-ром соли Мора в присутствии фенилантраниловой к-ты в качестве индикатора. Относительная ошибка определения $\leqslant 0{,}5\%$. Присутствие O воздуха не мешает определению (в отличие от других методов определения SCN^-). Р. Моторкина

11022. Определение роданида при помощи бромата калия. Джоши (Determination of thiocyanate by potassium bromate. Joshi M. K.), Z. analyt. Chem., 1957, 157, № 3, 192—194 (англ.)

Описан метод, основанный на оксидиметрич. титровании SCN^- до SO_4^{2-} р-ром $KBrO_3$ с применением метилового оранжевого в качестве индикатора или с потенциометрич. индикацией конечной точки. К аликвотной порции анализируемого р-ра прибавляют HCl до конц-ии 1,5—3,0 н. (в конце титрования), 2—3 капли р-ра метилового оранжевого и титруют р-ром $KBrO_3$ до обесцвечивания р-ра. 1 *мл* 1 *M* $KBrO_3$ соответствует 0,09718 *г* KSCN или 0,07612 *г* NH_4SCN. При потенциометрич. титровании применяют Pt- и Hg_2Cl_2-электроды. Результаты вполне удовлетворительны. Р. Моторкина

11023. Новый метод открытия HgS. Ганчев (Един нов начин за доказване на HgS. Ганчев Никола), Тр. Висш. ин-т народно стопанство Варна, 1955—1956, № 1, 159—168 (болг.; рез. русск., нем.)

Анализируемую пробу нагревают в пробирке со

смесью KCl и $KClO_3$. При этом протекают р-ции: $3HgS + 4KClO_3 = 3HgSO_4 + 4KCl$ и $HgSO_4 + 2KCl = HgCl_2 + K_2SO_4$. Сулема оседает в форме белого налета на холодных стенках пробирки и может быть открыта с помощью NaOH (пожелтение) или H_2S (почернение). Открываемый минимум 0,0001 *г* HgS. При применении маленькой стеклянной трубки, запаянной с одной стороны, можно открыть 0,00002 *г* HgS. Н. Туркевич

11024. Замечания к определению сульфата магния. Газе (Připomínka ke stanovení Magnesium sulfuricum. Háze Karel), Farmácia (Českosl.), 1957, **26**, № 3, 82—83 (чешск.)

Метод определения $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, описанный в Чехословацкой фармакопее издания II, дает заниженные результаты. После сравнения методов, помещенных в Фармакопеях СССР издания VIII, Польши издания III и США издания XIII, а также метода, указанного в чехословацких нормах № 685404, автор предлагает подкислять р-р пробы, прибавлять ортофосфат Na или NH_4, затем NH_4Cl и после доведения смеси до кипения прибавлять NH_4OH по каплям до щел. р-ции. Н. Туркевич

11025. Методы изотопного анализа воды. 4. Метод полного изотопного анализа воды. Шатенштейн А. И., Яковлева Е. А., Суздальцева С. Ф., Антипова И. П., Ж. аналит. химии, 1957, **12**, № 3, 398—401 (рез. англ.)

Разработан полумикрометод изотопного анализа воды при конц-ии D от 0 до 100 ат.% и тяжелых изотопов кислорода от 0 до 3,5 ат.%, основанный на нормализации изотопного обмена между газообразным кислородом и кислородом воды, осуществляемым контактированием смеси паров воды и кислорода воздуха на Mn_2O_3 (катализатор) при 500—750° (в зависимости от конц-ии тяжелых изотопов кислорода). Анализ выполняется при помощи простой аппаратуры и доступных реактивов. Для полного изотопного анализа требуется 2 *мл* воды при низких конц-иях D и O^{18} и до 8 *мл* — при высоком их содержании. Продолжительность анализа колеблется от 1,5 до 2,5 часа (в зависимости от объема пробы и числа перегонок). Сообщение 3 см. РЖХим, 1958, 7636. А. Немодрук

11026. Химическая лаборатория должна быть экономична. Версаги (A chimical laboratory need not be expensive. Versagi Frank J.), Foundry, 1956, **84**, № 10, 126—130 (англ.)

Описаны простые производственные методы определения Cu, Pb и Sn в плавках и подсчитаны расходы, связанные с выполнением указанных определений. Для определения Cu навеску стружек 0,3—0,4 *г* растворяют в 10 *мл* разб. HNO_3 (2 : 1) и кипятят до удаления нитрозных паров; разбавляют до ~ 100 *мл*, прибавляют разб. NH_4OH (1 : 1) до появления синей окраски, 10 *мл* конц. HNO_3, охлаждают, вводят 3—5 *г* KJ и титруют р-ром $Na_2S_2O_3$ (27—40 *г/л*) по крахмалу. Для определения Sn и Pb навеску стружек растворяют в 10 *мл* разб. HNO_3 (2 : 1), нагревают до удаления нитрозных паров; в присутствии Sn добавляют 50 *мл* горячей воды и кипятят 10 мин.; фильтруют, добавив бумажную массу, фильтр с осадком подсушивают и прокаливают 15 мин. при т-ре ярко-красного каления. Охлаждают и взвешивают, привес соответствует весу SnO_2. К фильтрату добавляют 20 *мл* разб. H_2SO_4 (1 : 1), выпаривают до белых паров, охлаждают, разбавляют до ~ 150 *мл*, фильтруют, осадок подсушивают и прокаливают 15—30 мин. при т-ре темно-красного каления. Привес соответствует весу $PbSO_4$. Описанные методы несложны и требуют миним. затрат. И. К.

11027. Ускоренный метод анализа доменного шлака. Проценко П. И., Заводск. лаборатория, 1957, **23**, № 8, 911—912

Описана схема ускоренного анализа доменного шлака, основанная на применении титрометрич. и фотометрич. методов. Навеску 1 *г* тонкоизмельченного и отмагниченного шлака обрабатывают порцией 50 *мл* горячей воды и 10 *мл* HNO_3 (уд. в. 1,40), перемешивают, добавляют еще 50 *мл* горячей воды и 10 *мл* HNO_3, разбавляют до 250 *мл* и хорошо перемешивают. В аликвотных порциях полученного р-ра определяют SiO_2 (фотометрически в форме молибденовой сини), Al_2O_3 (фотометрически с алюминоном) и MnO (титрованием р-ром As_2O_3 после окисления персульфатом аммония). Для определения CaO и MgO 0,2 *г* шлака растворяют в 20—30 *мл* HCl (1 : 1), р-р нейтрализуют аммиаком до выпадения $Al(OH)_3$ и $Fe(OH)_3$, прибавляют 1—2 *мл* 10%-ного р-ра Na_2S, перемешивают разбавляют до 100 *мл* и фильтруют; в одной аликвотной порции полученного р-ра титрованием р-ром комплексона III определяют сумму CaO + MgO (в присутствии индикатора эриохрома черного Т), в другой порции — CaO (в присутствии мурексида) и по разности находят кол-во MgO. Для определения FeO 0,5 *г* шлака растворяют в 30 *мл* H_2SO_4 (1 : 4), р-р разбавляют водой до 50—80 *мл* и титруют р-ром $KMnO_4$. Продолжительность анализа 20 мин.; точность вполне удовлетворительная. Л. Горин

11028. Химический анализ металлокерамических сплавов без применения плавиковой кислоты. Оболончик В. А., Модылевская К. Д., Заводск. лаборатория, 1957, **23**, № 8, 912—913

Для растворения контактных сплавов, содержащих Ag, W и Ni, вместо смеси $HNO_3 + HF$ применена $H_2C_2O_4$, содержащая H_2O_2 и незначительное кол-во HNO_3; Ag предварительно выделяют азотной к-той. Для растворения сплавов, не содержащих Ag (напр., вольфрамо-никелевый), а также для полного растворения Ni требуются большие кол-ва HNO_3. Ag затем определяют титрованием р-ром NaCl по ранее описанному методу (РЖХим, 1955, 21430), Ni — фотометрически при помощи диметилглиоксима, а Fe — фотометрически при помощи NH_4SCN. Л. Горин

11029. Сравнительная оценка методов определения газов в стали. Клячко Ю. А., Кунин Л. Л., Чистякова Е. М., Заводск. лаборатория, 1957, **23**, № 8, 905—907

Приведены результаты сравнительного изучения двух аппаратов для вакуум-плавления: приборов с печью сопротивления ПВП-2 и волюметрич. анализатором и приборов с ВЧ-нагревом и анализатором, в котором кол-во выделяющегося газа определяется по давлению в калиброванном объеме. Оценку работы аппаратов производили по продолжительности дегазации, величине холостой поправки прибора и продолжительности анализа. Установлено, что 2-й аппарат целесообразно использовать для анализа металлов с общим газосодержанием $\leqslant 5$ *мл* на 100 *г* металла; определяемый минимум 0,5 *мл* газовой смеси. Для анализа металлов, содержащих 5—25 *мл* газа на 100 *г* металла, можно применить как 1-й, так и 2-й аппараты. При анализе металлов и сплавов, содержащих > 25 *мл* газа на 100 *г* металла, целесообразно пользоваться 1-м аппаратом. Л. Горин

11030. Дальнейшее развитие фотометрического метода. Определение фосфора, вольфрама, кремния, никеля и бора в сталях. Пипер, Хагедорн (Weiterentwicklung lichtelektrischer kolorimetrischer Verfahren. Die Bestimmung von Phosphor, Wolfram, Silizium, Nickel und Bor in Stählen. Piper Erich, Hagedorn Heinz), Arch. Eisenhüttenwesen, 1957, **28**, № 7, 373—377 (нем.)

При определении P 0,2 *г* образца обрабатывают смесью $HClO_4 + HNO_3$, к полученному р-ру прибавляют р-р $(NH_4)_2MoO_4$ и фотометрируют. При опреде-

лении W 0,25—0,1 *г* образца растворяют в 20 *мл* H_3PO_4 (уд. в. 1,7), прибавляют р-ры $(NH_4)_2S_2O_8$ (для окисления карбидов), KSCN, $ZnCl_2$ и $TiCl_3$ и фотометрируют с Hg-фильтром 436 или с шотовским фильтром L. Si определяют при помощи $(NH_4)_2MoO_4$. При определении Ni к р-ру анализируемого образца прибавляют р-ры $KBr—KBrO_3$, цитрата аммония и диметилглиоксима и фотометрируют через 3—4 мин. B фотометрируют с р-ром карминовой к-ты в среде H_2SO_4. Ю. Быковская

11031. **Определение алюминия и меди ионообменным методом.** Кодзима (陰イオン交換樹脂によるダイカスト用亜鉛合金の分析法. アルミニウムおよび銅の定量法. 小島益生), 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1957, 6, № 6, 369—375 (японск.; рез. англ.)

При анализе Zn-сплавов, не содержащих Cu, анализируемый образец растворяют в HCl, Al и часть Zn осаждают аммиаком, осадок растворяют в HCl и в полученном р-ре, 2 *M* по HCl, разделяют Al и Zn на анионите (дауэкс 1—48 или дауэкс 2) с использованием различия в коэф. распределения K_d хлорокомплексов Al и Zn. При анализе Zn-сплавов, содержащих ~ 1% Cu, разделение Al, Cu и Zn затрудняется; K_d для Cu в 2 н. HCl очень мал и Cu почти не адсорбируется анионитом. Определены K_d для Cu и Zn в смесях $C_2H_5OH—HCl$ и $CH_3OH—HCl$; установлено, что добавление спирта резко увеличивает K_d для Cu. При систематич. разделении Cu, Al и Zn сначала отделяют Al с использованием смеси 65%-ной $C_2H_5OH—1,77$ *M* HCl, а затем Cu с использованием 2 *M* HCl. Al определяют комплексометрически с индикатором ализарин S; избыток комплексона III оттитровывают р-ром $Th(NO_3)_4$. Ошибка определения Al составляет ±2%; получены заниженные по сравнению с данными весового метода результаты. Результаты определения C указанным методом хорошо согласуются с данными полярографич. метода. Резюме автора

11032. **Ионообменное разделение в анализе сплавов на основе висмута. Часть I. Бинарные сплавы с ураном и торием.** Милнер, Эдуардс (Ion-exchange separations in the analysis of bismuth base alloys. Part I. Binary alloys with uranium and thorium. Milner G. W. C., Edwards J. W.), Analyt. Chim. Acta, 1957, 17, № 2, 259—263 (англ.; рез. нем., франц.)

Разработаны методы колич. разделения и определения компонентов в сплавах Bi с 0,001—10% U или с 0,06—10% Th. Отделение Bi производят фильтрованием р-ра анализируемого сплава, 10%-ного по HCl, через колонку с анионитом деацидит FF в Cl^--форме. При указанной конц-ии HCl полностью сорбируется Bi, в то время как U и Th проходят через слой сильноосновного анионита без задержки. При конц-иях >1% Th определяют в фильтрате титрованием р-ром комплексона III с пирокатехиновым фиолетовым в качестве индикатора. При меньших конц-иях Th определяют фотометрически с помощью Na-соли 1-(*o*-арсенофенилазо)-2-нафтол-3,6-дисульфокислоты (торонол). Таким же образом определяют и U после его восстановления до U(4+) в Pb-редукторе. В. Анохин

11033. **Применение сосудов из пластмасс при анализе стекла и фотометрическое определение железа в форме перхлората.** Гейльман, Тёльг (Die Verwendung von Kunststoffgefäßen in der Glasanalyse und die kolorimetrische Eisenbestimmung als Perchlorat. Geilmann Wilhelm, Tölg Günther), Glastechn. Ber., 1957, 30, № 8, 335—341 (нем.; рез. англ., франц.)

Установлено, что тигли и чашки из «гостафлона» (политрифторхлорэтилен) (I) могут быть использованы при колич. анализе силикатов вместо Pt-посуды. Они устойчивы по отношению к горячим конц. к-там, галогенам, едким щелочам и особенно к HF и характеризуются высокой т-рой размягчения (> 200°). Из-за низкой теплопроводности I посуду из I не рекомендуется нагревать > 195° и на голом пламени. Посуда из I имеет преимущества перед фарфоровой и Pt-посудой в легкости колич. переноса р-ров и осадков, что обусловлено низким коэф. смачивания водн. р-рами. Недостатком является низкая теплопроводность — выпаривание в чашке из I идет в 4,5 раза медленнее, чем в фарфоровой чашке. Посуда из I не меняла своих свойств после 100-кратного использования. При проверке фотометрич. метода определения Fe в форме перхлората установлено, что в случае использования тигля из I фотометрирование можно проводить сразу после растворения анализируемой пробы в смеси HF и $HClO_4$. Л. Горин

11034. **Применение физико-химических методов при анализе сульфатных щелоков.** Доманский (Použití fysikálně chemických metod při rozboru sulfátových výluhů. Domanský R.), Papír a celulosa, 1957, 12, № 7, 145—146 (чешск.)

Обзор. Библ. 11 назв. Н. Туркевич

11035 К. **Спектральный анализ горных пород.** Катченков С. М. Л., Гостоптехиздат, 1957, 215 стр., илл., 8 р. 80 к.

11036 Д. **Спектрографическое определение кислорода в металлах.** Тейблинг (Spectrographic determination of oxygen in metals. Tabeling Raymond W. Abstr. doct. diss., Iowa State Coll., 1955), Iowa State Coll. J. Sci., 1957, 31, № 3, 528—529 (англ.)

11037 Д. **I. Прямое титрование сульфатов. II. Высокоточный спектрофотометрический анализ.** Фриленд (I. Direct titration of sulfate. II. High precision spectrophotometric analysis. Freeland Max Q. Abstr. doct. diss., Iowa State Coll., 1955), Iowa State Coll. J. Sci., 1957, 31, № 3, 414 (англ.)

АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Редактор *Н. А. Фукс*

11038. **К развитию органического капельного анализа.** Фейгль, Жентил, Штарк-Майер (Beiträge zur organischen Tüpfelanalyse. Feigl F., Gentil V., Stark-Mayer C.), Mikrochim. acta, 1957, № 3-4, 341—353 (нем.; рез. англ., франц.)

Разработаны методы открытия антрахиноносульфокислот на основе синтеза полиоксиантрахинонов, вторичных спиртов на основе окислительно-восстановительных р-ций с расплавленной серой, янтарной и имидоянтарной к-т на основе образования пиррола при перегонке с Zn-пылью в присутствии NH_4Cl, 1,2-дикетонов на основе перегруппировки, α-аланина на основе образования ацетальдегида, хлоранила на основе его отношения к пирролу и нафталина на основе образования сложного окрашенного соединения с хлоранилом. Все определения можно выполнять методами капельного анализа, достигая при этом микроаналитич. точности. Б. Шемякин

11039. **Хлораминометрия — новый метод органического анализа.** Афанасьев Б. Н., Тр. Свердл. с.-х. ин-та, 1957, 1, 361—368

Титрованные р-ры хлорамина, вполне устойчивые при длительном хранении (в склянках из темного стекла) и нагревании до 60°, использованы для определения различных органич. в-в. Предложен метод непосредственного титрования хлорамином в присутствии индигокармина в качестве индикатора в кислой среде — многоатомных спиртов, молочной и щавелевой к-т, тиомочевины, в щел. среде — альдегидов, мо-

чевины и глюкозы. Кетоны ввиду их трудной окисляемости определяли косвенным методом по образованию продуктов присоединения с бисульфитом, избыток которого оттитровывали хлорамином. Разработано косвенное хлораминометрич. определение фенилгидразина, а также сероуглерода, основанное на его превращении в спирто-щел. среде в ксантогенат калия, который непосредственно титруют хлорамином.

В. Типцова

11040. Новый метод количественного определения азота в органических веществах с применением вакуума. Федосеев П. Н., Игнатенко Л. С., Изв. АН ТуркмССР, 1957, № 4, 13—18

Принцип метода состоит в термич. разложении органич. в-ва в вакуумированной (1—10 *мм*) трубке в присутствии CuO, за счет кислорода которой сгорают продукты пиролиза. Вытеснение продуктов р-ции током CO_2 в азотометр со щелочью начинается лишь после полного завершения процесса разложения органич. в-ва и раскисления образовавшихся окислов азота за счет восстановленной продуктами р-ции CuO. Метод прост и значительно сокращает время проведения анализа.

В. Типцова

11041. Разделение парафинов и циклопарафинов методом жидкостной вытеснительной распределительной хроматографии. Сауэр, Уошалл, Мелполдер (Paraffin- cycloparaffin separations by liquid displacement partition chromatography. Sauer R. W., Washall T. A., Melpolder F. W.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 9, 1327—1331 (англ.)

Хроматографическое разделение нефтяных парафинов и циклопарафинов осуществляется на колонках с силикагелем, пропитанным анилином, по методу вытеснения изопропиловым спиртом. Чтобы предотвратить смешение слоев спирта и разделяемой смеси углеводородов, на границе между ними вводится слой бензола, подкрашенного флуоресцентным индикатором, чтобы сделать видимой эту границу. Разделение производится в колонках длиной 1,2—14,6 *м*, собранных из отдельных U-образных секций. Сорбент приготовляется смешением силикагеля, измельченного до 100—200 меш, с р-ром анилина в *н*-пентане из расчета 10—15% анилина от веса силикагеля, и последующим высушиванием в колонке в струе N_2; готовый сорбент должен храниться в атмосфере N_2 в темных склянках. Приведены примеры разделения бинарных смесей *н*-гептана с метилциклогексаном и различных нефтяных фракций.

В. Анохин

11042. Определение нормальных парафинов и нормальных олефинов в нефтяных дистиллатах. Нельсон, Граймс, Хейнрик (Determination of normal paraffins and normal olefins in petroleum distillates. Nelson Kurt H., Grimes M. D., Heinrich B. J.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 7, 1026—1029 (англ.)

Для избирательной адсорбции *н*-парафинов (I) и *н*-олефинов (II) из их смеси с другими углеводородами применяется синтетич. цеолит «мол. сито» фирмы Линде с диаметром пор 5А, крупностью 14—30 меш. Адсорбция осуществляется в U-образной трубке диам. 1,2 *см*, заполненной цеолитом на 18 *см* длины. Перед анализом трубка нагревается в электрич. печи при 100° под вакуумом в течение 10 мин. После охлаждения трубка взвешивается. 2 *мл* пробы, содержащей $\leqslant$ 10% (I + II), наносится на адсорбент; трубку взвешивают, нагревают 10 мин. при 100°, отгоняя все компоненты, кроме I и II, и после охлаждения взвешивают. Для определения I предварительно удаляют кислотной обработкой II и ароматику, а рафинат, представляющий смесь I и нафтенов, анализируют описанным способом. Точность анализа ±0,5%.

Е. Мильвицкая

11043. Удаление элементарной серы из углеводородных фракций. Блумер (Removal of elemental sulfur from hydrocarbon fractions. Blumer Max), Analyt. Chem., 1957, 29, № 7, 1039—1041 (англ.)

Присутствие элементарной S вызывает серьезные помехи в анализе смесей углеводородов (СУ), полученных из осадочных пород и нефти. Для колич. удаления S из СУ авторы предлагают фильтрование через колонку с порошком активной Cu. После фильтрования 10 *мл* бензола, содержащих до 100 *мг* растворенной S, через колонку с порошком активной Cu со скоростью 1—2 капли в секунду в элюате S не была обнаружена ни спектральным, ни полярографич. методами.

Т. Матюшкова

11044. Колориметрический метод определения окиси этилена, включающий ее превращение в формальдегид. Критчфилд, Джонсон (Colorimetric determination of ethylene oxide by conversion to formaldehyde. Critchfield Frank E., Johnson James B.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 5, 797—800 (англ.)

Окись этилена (I) гидролизуют до этиленгликоля (II), в результате взаимодействия которого с $NaJO_4$ образуется CH_2O, определяемый фотометрич. методом на основе р-ции с Na-солью хромотроповой к-ты в среде конц. H_2SO_4. Для отделения от мешающих примесей I выделяют путем кипячения анализируемого в-ва с водой (приведена схема устройства); установлено, что описанным способом выделяется 80% I; ~ 14% I при этом гидролизуется до II. Для анализа употребляют навеску, содержащую ~ 0,7 *мг* I; к навеске добавляют 200 *мл* воды. Отгоняемый I собирают в сосуде Дьюара, охлаждаемом смесью воды со льдом. К выделенному I добавляют 1 *мл* 0,5 н. H_2SO_4 и выдерживают 60 мин. при 98 ± 2°; добавляют 1 *мл* 0,5 н. NaOH, 2 *мл* 0,1 н. $NaJO_4$, через 15 мин. вводят 2 *мл* 5,5%-ного р-ра Na_2SO_3 и разбавляют до 100 *мл*. К аликвотной порции 10 *мл* добавляют 0,5 *г* Na-соли хромотроповой к-ты, разбавляют конц. H_2SO_4 до 50 *мл*, пропускают 10 мин. N_2 и фотометрируют в 1-*см* кювете при 570 *мμ*.

Т. Леви

11045. Колориметрия жиров. II. Жирные спирты. Вейгель (Die Colorimetrie von Fettprodukten. II. Fettalkohole. Weigel W.), Pharmazie, 1957, 12, № 6, 357—363 (нем.)

Разработан колориметрич. метод колич. определения жирных спиртов (ЖС), основанный на их дегидратации конц. H_2SO_4 с последующей конденсацией образовавшихся ненасыщ. углеводородов с *п*-диметиламинобензальдегидом и колориметрированием окрашенных продуктов конденсации. Р-цию дегидратации ЖС проводят при 100, 60 и 20°. В связи с различной способностью к дегидратации различных ЖС в зависимости от длины углеродной цепи и особенностей их строения (насыщ., ненасыщ. с прямой или разветвленной цепью, первичные, вторичные, третичные) и места положения двойной связи получают различные результаты р-ции дегидратации при трех указанных т-рах. Из полученных результатов колориметрирования с помощью соответствующих таблиц и калибровочных кривых определяют содержание индивидуальных ЖС в их смеси. Колориметрирование проводят при 500 *мμ*. Определение может быть выполнено с 0,01—0,8 *мг* ЖС. Приведенные результаты определения отдельных ЖС, а также смесей двух, трех и четырех ЖС подтверждают достаточную точность (ошибка ~ 10—15 γ) предложенного метода, применимого для серийных анализов. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 38046.

А. Немодрук

11046. Аналитическое определение смеси адипиновой, себациновой и фталевой кислот. Класпер, Хаслам (The analytical examination of mixtures of

adipic, sebacic and phthalic acids. Clasper M., Haslam J.), J. Appl. Chem., 1957, 7, № 6, 328—332 (англ.)

10 *г* кремневой к-ты тщательно смешивают с 10 *мл* буферного р-ра (25 *мл* 1 н. HCl титруют 1 *M* цитратом натрия до pH 4,30), добавляют 40 *мл* 2%-ного р-ра (I) *н*-бутанола в хлороформе. Полученный шламм порциями загружают в хроматографич. трубку. Исследуемый р-р должен содержать 0,2—0,5 *г* к-т в 10 *мл* теплого *трет*-амилового спирта. После охлаждения доводят до 50 *мл* хлороформом. 5 *мл* р-ра переносят на колонку и элюируют 25 *мл* I. Элюат титруют спиртовым р-ром 0,05 н. NaOH (индикатор *м*-крезол пурпурный) и определяет содержание себациновой к-ты. Затем элюируют 70 *мл* 15%-ного р-ра *н*-бутанола в хлороформе адипиновую к-ту. Фталевая к-та не элюируется. Ее определяют предварительно по методу, описанному ранее (Shreve O. D., Heetler M. R., Analyt. Chem., 1951, 23, 441). М. Пасманик

11047. Хроматографическое разделение алифатических лактонов на бумаге. **Кини** (Paper chromatographic separation of aliphatic lactones. Keeney P. G.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1957, 34, № 7, 356—358 (англ.)

Анализируемая смесь γ- и δ-лактонов (придающих специфич. запах некоторым растительным в-вам) переводится в производные гидроксамовой к-ты действием смеси 10 ч. насыщ. р-ра солянокислого гидроксиламина (I) в метаноле и 7 ч. 20%-ного метанолового р-ра KOH (осадок KCl отфильтровывается); на 1 ч. 3 *M* метанолового р-ра лактонов берут 2 ч. щел. р-ра I. Полученный р-р наносится на полосу хроматографич. бумаги и после 1 часа уравновешивания в парах р-рителя производится проявление одним из следующих р-ров: 1) 10%-ный р-р лед. уксусной к-ты в бензоле, 2) верхняя фаза системы бензол-изопропиловый спирт-вода-лед. уксусная к-та в объемных отношениях 5 : 2 : 5 : 1, или 3) та же смесь, но с 3 ч. изопропилового спирта. Окраска зон производится 1%-ным р-ром $FeCl_3$. Приводится таблица значений R_f для 9 гомологич. γ- и для 4 гомологич. δ-лактонов при применении каждого из трех проявляющих р-ров. При наличии глицеридов анализируемая проба обрабатывается смесью 10 ч. насыщ. р-ра I с 3 ч. 20%-ного KOH и нагревается до 65°, после чего подвергается хроматографированию. В. Анохин

11048. Определение следов изоцианата в полимерах на основе уретанов. **Кубиц** (Determination of traces of isocyanate in urethane-based polymers. Kubitz K. A.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 5, 814—816 (англ.)

Колич. определение следов изоцианата (I) в полимерах на основе уретанов включает р-цию I с избытком *н*-бутиламина (II); непрореагировавший II определяют фотометрич. методом с малахитовым зеленым (III). Качеств. открытие I основано на цветной р-ции вторичного амина, полученного из III с I. К пробе полимера (0,05 *г* при содержании I 0,4—1%, 0,1 *г* при 0—0,4% I) добавляют 15 *мл* стандартного р-ра II в тетрагидрофуране (IV) (5 капель фракции II с т. кип. 76—78° добавляют к 50 *мл* IV) и встряхивают. При продолжительности встряхивания 0,5, 1,5 и 3—4 часа процент прореагировавшего I составляет соответственно 62, 82 и 100. Отбирают 5 *мл* р-ра, содержащего непрореагировавший II, вносят в 1-*см* кювету, добавляют 5 *мл* р-ра III в пиридине (0,45 *г* препарата растворяют в 450 *г* пиридина, содержащего 0,05—0,15% воды), через 3 мин. ± 5 сек. измеряют светопропускание (с фильтром 610 *мμ*), употребляя в качестве р-ра сравнения смесь из 5 *мл* IV и 5 *мл* пиридина. Для открытия I пробу полимера добавляют к 4,4'-(α-бутиламинобензилиден)-*бис*-(N,N'-диметиланилину), полученному в результате взаимодействия II с III; в присутствии I в течение 20—30 сек. развивается зеленая окраска. Описанные методы применяются для определения и открытия < 0,5% групп NCO в полимерах. Т. Леви

11049. Колориметрическое определение хлорпикрина в воде. **Фурнье, Персон** (Microdosage colorimétrique de la chloropicrine dans l'eau. Fournier R.-M., Person M.), Chim. analyt., 1957, 39, № 4, 155—158 (франц.)

Метод основан на образовании окрашенного соединения при взаимодействии хлорпикрина (I) с р-ром пиридина в CH_3OH в присутствии KCN и какого-нибудь фенола, напр. флороглюцина (II). Окрашивающий реактив (OP) готовят встряхиванием 50 *мл* пиридина с 50 *мл* CH_3OH и 0,600 *г* KCN в течение 0,5 часа при охлаждении ледяной водой с последующим отфильтрованием нерастворившегося KCN и добавлением 0,100 *г* II. В чистых р-рах определение I производят непосредственно, смешивая в пробирке 5 *мл* исследуемого р-ра с 2 *мл* OP и точно через 5 мин. измеряя оптич. плотность смеси с помощью фотоколориметра через зеленый светофильтр (λ 535 *мμ*) по отношению к оптич. плотности холостого р-ра, состоящего из смеси 5 *мл* H_2O и 2 *мл* OP. Результат вычисляют по калибровочной кривой, снятой по стандартным р-рам I. Определяемый минимум 4 *μг* I в 1 *мл* исследуемого р-ра. При определении I в промышленных отходах, в которых всегда присутствуют ионы пикрата, мешающие колориметрич. определению I своей желтой окраской, I предварительно экстрагируют лигроином. А. Горюнов

11050. Метод количественного определения нитроглицерина в фармацевтических препаратах. **Шимоньи, Токар** (Eljárás gyógyszerkészítmények nitroglicerin-tartalmának meghatározására. Simonyi István, Tokár Géza), Acta pharmac. hung., 1957, 27, № 1-2, 17—19 (венг.; рез. нем.)

Нитроглицерин (I) омыляют и восстанавливают в NH_3 скелетным Ni, содержащим 2—3% Al, в 0,1—0,5%-ном р-ре NaOH. Омыление и восстановление протекают быстро и количественно. Спирт. р-р I, содержащий 0,7—1,0 *г* I, доводят спиртом до 50 *мл*, отбирают 5 *мл* воды, приливают 20 *мл* воды и прибавляют 0,5 *г* скелетного Ni. Р-р медленно доводят до кипения (обратный холодильник), прибавляют 5 *мл* 10%-ного р-ра NaOH, кипятят 15 мин. и перегоняют (в установке из двух последовательно соединенных холодильников) в приемник с 20 *мл* 0,1 н. HCl и метилоранжем. Перегонку продолжают до остатка ~ 10 *мл*, прибавляют 20 *мл* воды, снова перегоняют и оттитровывают избыток к-ты. Рекомендуется провести контрольный опыт со скелетным Ni и в случае надобности прокипятить его 3—4 часа с щелочью (50 *мл* воды и 2—3 *мл* 10%-ного р-ра щелочи на 20 *г* Ni). Точность определения ±1%. И. Криштоформ

11051. Определение аминов в водных растворах. **Такаяма** (水溶液中のアミンの定量法に關する知見。高山雄二), 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1957, 6, № 5, 306—308 (японск.)

11052. К вопросу о хроматографическом выделении ароматических углеводородов из их смеси с сераорганическими соединениями. **Оболенцев Р. Д., Айвазов Б. В.**, Докл. АН СССР, 1957, 114, № 4, 803—806

Многоступенчатая схема хроматографич. разделения ароматич. углеводородов и органич. соединений серы, входящих в состав нефтяных фракций, может быть основана на применении различных полярных и неполярных адсорбентов. Описан опыт разделения искусств. смеси компонентов, отвечающей составу лигроино-керосиновых дистиллятов, по схеме, основанной на ис-

пользовании данных об уд. адсорбции компонентов на силикагелях марок ШСМ и АСМ, на окиси Al «для хроматографии» и на активированных углях АР и БАУ. Элюирование на различных последовательных и параллельных стадиях схемы осуществлялось ацетоном, изооктаном и их смесью (1 : 15 по объему). Разделение компонентов оказалось недостаточно полным; в чистом виде удалось выделить только *н*-бутилбензол, бензилмеркаптан, ди-*н*-бутил- и ди-*н*-нонилсульфиды. Очевидно, что одних данных по уд. адсорбции компонентов недостаточно для теоретич. построения схемы разделения и что для этого следует сопоставить изотермы адсорбции. Произведен опыт хроматографич. разделения фракции 194—214° туймазинской нефти и получены отдельные зоны чистых углеводородов, не содержащих сернистых соединений. В. Анохин

11053. **Анализ хлорфенолов методом анионообменной хроматографии. Логи** (Analysis of chlorophenols by anionexchange chromatography. Logie D.), Analyst, 1957, 82, № 977, 563—581 (англ.)

Подробно описаны опыты хроматографич. разделения изомеров, содержащихся в технич. препаратах 2,4,5-трихлор- и 2,4-дихлорфенолов на колонках с сильноосновными анионитами в ацетатной форме, при элюировании безводн. метанолом с добавкой 0,02 об.% уксусной к-ты. Предложены стандартные условия проведения анализа для определения главного изомера путем вымывания сорбированного на колонке с анионитом деацидит FF образца последовательными порциями метанола с 0,02 и 0,2 об.% лед. уксусной к-ты. Колич. определения хлорфенолов в полученном элюате производятся или спектрофотометрически по УФ-поглощению, или путем йодометрич. титрования после предварительного бромирования хлорфенолов. В. А.

11054. **Разделение *м*- и *п*-нитрофенолов с помощью электрофореза на бумаге. Виетти-Микелина** (Trennung des *m*- und *p*-Nitrophenols durch Papierelektrophorese. Vietti-Michelina M.), Z. analyt. Chem., 1957, 157, № 4, 267—268 (нем.)

Из трех изомеров нитрофенолов методом электрофореза на бумаге удалось разделить только *м*- и *п*-изомеры. Электрофорез производился на полосках ватмана № 1, размером 4 × 40 *см* с буферным фосфатным 0,2 *М* р-ром при pH 7,8 и плотности тока 1,25 *ма/см* ширины полоски. В. Анохин

11055. **Разделение α-, β- и γ-динитрофенолов с помощью электрофореза на бумаге. Виетти-Микелина** (Trennung der α-, β- und γ-Dinitrophenole durch Papierelektrophorese. Vietti-Michelina M.), Z. analyt. Chem., 1957, 157, № 4, 266—267 (нем.)

Капля смеси динитрофенолов наносится на полоску бумаги ватман № 1 шириной 5 *см*, длиной 34 *см* и подвергается электрофорезу в среде р-ра электролита. Наилучшее разделение изомеров достигнуто при использовании в качестве электролита буферного цитратного 0,1 н. р-ра (катион Na^+) при pH 5,3. Для обнаружения ясной окраски зон достаточно 20 γ каждого компонента. В. Анохин

11056. **Новый метод определения пикриновой кислоты. Спаку, Гафицяну** (O nouă metodă de dozare a acidului picric. Spacu Petre, Gafiţeanu M.), An. Univ. «C. I. Parhon». Ser. ştiinţ. natur., 1957, № 14, 77—80 (рум.; рез. русск., франц.)

К 50—60 *мл* р-ра пикриновой к-ты нагретого до кипения, прибавляют 2—3 *мл* 5%-ного р-ра $AgNO_3$, 2—3 *мл* 5%-ного р-ра тиомочевины и энергично перемешивают. При этом выпадает желтый кристаллич. осадок комплекса $[Ag(CSN_2H_4)_2] \cdot (C_6H_2N_3O_7)$, нерастворимого в воде и эфире и слаборастворимого в спирте. После охлаждения осадок отфильтровывают на тигле № 2, промывают холодной водой, смесью спирта и эфира (1 : 5), чистым эфиром и после сушки в вакууме взвешивают. Присутствие динитрофенола (⩽ 0,04 *г*) определению не мешает. Продолжительность анализа 20 мин. Точность определения ±0,2%. Б. Маноле

11057. **Количественное разделение на бумаге бензолкарбоновых кислот ряда $C_6H_x(CO_2H)_{6-x}$. Жермен, Монтрёй, Кукос** (Séparation quantitative sur papier des acides benzènecarboxyliques de la série $C_6H_x(CO_2H)_{6-x}$. Germain Jean-Eugène, Montreuil Jean, Koukos Persèphone), C. r. Acad. sci., 1957, 245, № 6, 683—686 (франц.)

Хроматографич. разделение смеси к-т ряда $C_6H_x(COOH)_{6-x}$ при $x = 0$—5 на бумажных полосах осуществляется в нисходящем потоке при элюировании одним из трех смешанных р-рителей: 1) *н*-бутанол-уксусная к-та-вода (40 : 10 : 50); 2) этанол-конц. водн. аммиак (70 : 30); 3) фенол-изопропанол-муравьиная к-та-вода (85 : 5 : 10 : 100). У р-рителей 1 и 3 используется верхний слой. Хроматографирование с р-рителями 1 и 2 производится на бумаге ватман № 3, а с р-рителем 3 — на бумаге ватман № 1. Зоны разделенных к-т бесцветны, но в УФ-свете выявляются в виде темных пятен на флуоресцирующем фоне. Колич. определение производится спектрофотометрически в р-рах, полученных выщелачиванием к-т из вырезанных участков хроматограммы 0,01 н. р-ром NaOH, по УФ-полосам поглощения в области 210—300 *мμ*. Описанный способ чрезвычайно упрощает колич. анализ продуктов окисления ароматич. углеводородов. В. Анохин

11058. **Хроматография ароматических изомеров. VI. Внутренние водородные мостики. Франц** (Chromatografie aromatických isomerů. VI. Vnitřni vodikové můstky. Franc Jaroslav), Chem. listy, 1957, 51, № 1, 82—90 (чешск.); Сб. чехосл. хим. работ, 1957, 12, № 3, 995—1005 (нем.; рез. русск.)

При хроматографировании на бумаге ароматич. в-в часто наблюдали различия между рассчитанным и найденным значением R_f; это различие было отнесено на счет образования водородных мостиков. Автором исследовано хроматографич. поведение *о*-, *м*-, и *п*-аминобензойной к-т, 1- и 2-аминоантрахинона, *о*-, *м*- и *п*-аминофенолов, *о*-, *м*- и *п*-нитрофенолов, 3- и 4-нитрофталевых к-т, оксибензальдегидов, оксибензойных к-т, фталевой к-ты и терефталевой к-ты в разных системах р-рителей. Разница по отношению к рассчитанным значениям R_f оказалась выше всего у аминобензойных к-т. Предложено эмпирич. ур-ние для вычисления значений R_f, содержащее инкременты для разных водородных связей и дающее результаты, совпадающие с эксперим. значениями. Сообщение V см. РЖХим, 1957, 19694. Otto Knessl

11059. **Хроматография на бумаге 3,5-динитробензоатов спиртов. Зундт, Винтер** (Paper chromatography of 3,5-dinitrobenzoates of alcohols. Sundt E., Winter M.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 5, 851—852 (англ.)

Бумагу Шлейхер-Шюлль № 2043 b вымачивали в 50%-ном р-ре N,N-диметилформамида (I) в ацетоне и сушили непродолжительное время при ~ 20°. Р-р 3,5-динитробензоатов спиртов (II) (C_1—C_{12}) в $CHCl_3$ (1 *мг/мл*) наносили на бумагу в кол-ве, соответствующем 10—100 γ II. Затем бумагу выдерживали 12 час. в камере (при 25°), в которой были помещены листы фильтровальной бумаги, смоченной I, предварительно насыщенным декалином, вносили в камеру декалин, насыщ. I, и проявляли в нисходящем потоке в течение 7 час. Хроматограмму сушили при 60—70° и для обнаружения пятен выдерживали 1—2 часа при дневном свете или 10—15 мин. в лучах УФ-лампы. 3,5-динитробензоаты II обнаруживались в виде фиолетовых пятен. R_f 3,5-динитробензоатов метанола, этанола, 1- и 2-про-

...анолов, 1-бутанола, 1-гексен-3-ола, 1-пентанола, 1-гексен-2-ола, 1-гексанола, 1-ноненола и лаурилового спиртов равны соответственно 0,21; 0,40; 0,50; 0,52; 0,64; 0,69; 0,72; 0,73; 0,79; 0,86 и 0,92. Т. Леви

11060. **Определение 4-амино-6-оксиизофталевой кислоты и метааминофенола в аминосалицилате натрия. Баккер** (Het bepalen van 4-amino-6-hydroxyisoftaalzuur en meta-aminofenol in natrii aminosalicylas. Bakker K. A.), Pharmac. weekbl., 1957, 92, № 7, 205—213 (гол.; рез. англ.)

Определение основано на измерении оптич. плотности (*E*) спирт. р-ра пробы, а также водн. р-ра пробы после диазотирования, при определенных длинах волн. Максимумы поглощения (в *мμ*) аминосалицилата $Na \cdot 2H_2O$ (I) (2 *мг*/200 *мл* 96%-ного спирта) 265, 4-амино-6-оксиизофталевой к-ты (II) 239 и 281, диазотированной I (III) 255 и 290, диазотированного *м*-аминофенола (IV) 278; минимумы: I 245 и 285, II 267, III 235 и 276, IV 245. E_{239} для I составляет 0,255, для II 1,552. Для определения II как примеси в I растворяют 10,0 *мг* пробы в 250 *мл* спирта и измеряют *E* при 239 *мμ*. Для построения калибровочной кривой применяют р-ры, содержащие в 10 *мл* по 10,00; 9,90; 9,80; 9,70; 9,60 *мл* р-ра I (10,0 *мг* I/250 *мл* спирта) и соответственно 0,00; 0,10; 0,20; 0,30; 0,40 *мл* р-ра II (10,0 *мг* II/250 *мл* спирта). Таким образом можно определить наличие 0,25% II в I. Для определения *м*-аминофенола (V) как примеси в I прибавляют к 10 *мл* исследуемого р-ра (300 *мг* пробы/150 *мл* воды) 10 *мл* воды, 1 *мл* 4 н. HCl, 1 *мл* 2%-ного р-ра NaOH, затем после 1,5 мин. стояния добавляют водой до 250 *мл* и измеряют *E* при 274 *мμ*. Для построения калибровочной кривой применяют полученные аналогичным способом р-ры, содержащие в 10 *мл* по 10,00; 9,90; 9,80; 9,70 *мл* р-ра III (полученного диазотированием р-ра 300 *мг* I в 150 *мл*) и соответственно 0,00; 0,10; 0,20; 0,30 *мл* р-ра IV (полученного диазотированием р-ра 300 *мг* I в 150 *мл*). Указанным методом можно определить присутствие ~ 0,5% V в I.

Н. Туркевич

11061. ***п*-Фенилазофенациловые эфиры. Скорости движения зон (по отношению к *п*-фенилазофенацилбромиду) на кремневой кислоте и идентификация методом хроматографии на бумаге. Кеппер, Уэбб, Кинг, Бонд** (*p*-Phenylazophenacyl esters. Rates of movement relative to *p*-phenylazophenacyl bromide on silicic acid and identification by paper partition chromatography. Kepner R. E., Webb A. Dinsmoor, King R. L., Bond A. D.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 8, 1162—1164 (англ.)

Для идентификации и определения малых кол-в органич. к-т в винограде и вине использован метод хроматографии *п*-фенилазофенациловых эфиров этих к-т на колонках с кремневой к-той (РЖХим, 1955, 11957) и на бумаге, пропитанной 10%-ным р-ром 2-феноксиэтанола в ацетоне (неподвижная фаза), при элюировании *н*-гептаном, насыщ. 2-феноксиэтанолом (подвижная фаза). Определены значения R_f для 30 *п*-фенилазофенациловых эфиров различных органич. к-т (по отношению к бромистоводородному эфиру, принятому за стандарт) на колонках с кремневой к-той и на бумаге.

В. Анохин

11062. **Применение хлорида алюминия для идентификации производных антрахинона. Брэдли, Пандит** (Use of aluminium chloride in the characterization of anthraquinone derivatives. Bradley W., Pandit P. N.), Chemistry and Industry, 1957, № 27, 955—956 (англ.)

При смешении р-ра 4—8 *мг* аминопроизводных антрахинона в 1 *мл* $C_6H_5NO_2$ (I) с равным объемом 13,5%-ного р-ра $AlCl_3$ в I и введении нескольких капель пиридина (II) появляются характерные окраски. 1-амино-, 2-амино-, 1,5-диамино- и 1,4,5-триаминоантрахиноны при введении первых капель II окрашиваются соответственно в сине-зеленый, желтый, зеленый и сине-красный цвета; при избытке II окраски соответственно изменяются до пурпурной, золотисто-желтой, синей и зеленовато-синей. Очень слабые основания: антрахинон, 1-хлорантрахинон, антантрон и *транс*-дибензопиренхинон, окрашиваются в тех же условиях: первые два в окранжево-желтый, последующие — в сине-зеленый и фиолетовый цвета. Близкие окраски получаются при действии конц. H_2SO_4. Р-ции с $AlCl_3$ и II позволяют отличать 1,1′-диантрахиниламин и 1,4- или 1,8-ди-(α-антрахиниламино)-антрахиноны от образующихся при их циклизации карбазолов. И. Рысс

11063. ***п*-Диметиламинобензальдегид в качестве внутреннего индикатора при определении сульфаниламида и сульфагуанидина. Фишбах** (P-dimetilaminobenzoldehido: indicador interno en la valorizacion de sulfanilamida y sulfaguanidina. Fischbach E. Carlos E.), Acta cient. venezolana, 1956, 7, № 7, 152—155 (исп.; рез. англ.)

Предложено применять при колич. титровании сульфаниламида (I) и сульфагуанидина (II) с помощью 0,1 н. $NaNO_2$ (III) *п*-диметиламинобензальдегид (IV) в качестве внутреннего индикатора. IV образует с первичными ароматич. аминами окрашенные соединения $(CH_3)_2NC_6H_4CH:NR$ (R — остаток сульфамида), окраска которых исчезает от действия III. ~0,5 *г* высушенной в течение 2 час. при 105° пробы растворяют в смеси 50 *мл* воды и 5 *мл* конц. HCl. К р-ру прибавляют 2 *мл* 10%-ного р-ра KBr, 2 капли р-ра IV (4 *г* IV в 480 *мл* спирта и 80 *мл* HCl) и быстро титруют III при перемешивании до исчезновения желтого окрашивания; 1 *мл* III соответствует 0,01722 *г* I или 0,02142 *г* II. Относительная ошибка составляет 1,6% I или 4,5% II. KBr является катализатором и при его отсутствии ошибка достигает 6,6% I. Приведено сравнение предложенного метода с методом Фармакопеи США (индикатор — йодкрахмальная бумажка). Предложенный метод не дает удовлетворительных результатов при колич. определении сульфатиазола, сульфамеразина, сульфамепакрина, бензокаина, *п*-аминобензойной к-ты, нафтиламина и анилина. Титрование сульфаниловой к-ты дает результаты, заниженные на 10%.

Н. Туркевич

11064. **Определение содержания 4-аминодифенила в техническом дифениламине. Стегг, Реед** (Tne determination of 4-aminodiphenyl in technical diphenylamine. Stagg H. E., Reed R. H.), Analyst, 1957, 82, № 976, 503—506 (англ.)

Метод основан на диазотировании и азосочетании с Р-солью, хроматографии на бумаге образовавшегося красителя, экстракции его из соответствующей зоны хроматограммы и определении интенсивности окраски на фотоэлектрич. абсорбциометре. Метод применен при исследовании технич. дифениламина и остатка после его перегонки. В последнем случае для непосредственного определения применяется извлечение 4-аминодифенила экстракцией к-той. При возникновении трудностей в определении 4-аминодифенил-Р-соли рекомендуется отгонять под вакуумом различные фракции и анализировать их отдельно; окраска 4-аминодифенил-Р-соли меняется от тускло-коричневой до голубовато-красной, хроматограмму высушивают на воздухе. Содержание 4-аминодифенила в технич. дифениламине 0,007—0,25%, в различных пробах остатка от перегонки 0,06—1%. Д. Васкевич

11065. **Поведение некоторых алкилфосфоновых к-т при хроматографии и электрофорезе на бумаге. Косолапов, Рой** (Behaviour of some alkylphosphonic acids in paper chromatography and paper electrophoresis. Kosolapoff Gennady M., Roy Clarence H.), J. Chem. Soc., 1957, Aug., 3428—3430 (англ.)

Изучая поведение алкилфосфоновых к-т (I) при хроматографии и электрофорезе на бумаге с целью разработки метода разделения последних, авторы установили, что оба метода не дают полного разделения смеси I и могут быть использованы поэтому только для идентификации отдельных низкомолекулярных ($<C_{10}$) I.

Л. Дмитренко

11066. Открытие диэтил-*n*-нитрофенилтиофосфорнокислого эфира и сульфамидов посредством хроматографии на бумаге. Паулус, Маллах (Der Nachweis von Diaethyl-p-nitrophenyl-thiophosphorsäureester und Sulfonamiden mit Hilfe der Papierchromatographie. Paulus W., Mallach H. J.), Arzneimittel-Forsch., 1957, 7, № 8, 520—523 (нем.; рез. англ.)

Изучено хроматографич. поведение 14 различных сульфамидов и диэтил-*n*-нитрофенилтиофосфорнокислого эфира (Е605) при элюировании как в восходящем, так и в нисходящем потоке, смешанным р-рителем состав: метанол-вода-1%-ный аммиак (19 : 1 : 1). Зоны компонентов разделяются четко и идентифицируются на хроматограмме по специфич. окраскам с реактивом Миллона, при диазотировании или при обработке нитроном, а также по значениям R_f, таблица которых приводится. Метод применим для токсикологич. анализов.

В. Анохин

11067. Количественный анализ арилоксисиланов. Смит (Quantitative analysis of aryloxysilanes. Smith Bengt), Acta chem. scand., 1957, 11, № 3, 558—564 (англ.)

Для определения арилоксисиланов (АС) бромид-броматным методом ~ 1,5 *мг-экв* АС растворяют в 5—20 *мл* лед. CH_3COOH, прибавляют 5 *мл* конц. HCl, ~ 16 *мл* 0,1 н. бромидброматного р-ра (ББР), 5 *мл* 10%-ного р-ра KJ и выделившийся йод титруют 0,1 н. р-ром $Na_2S_2O_3$. В случае АС, содержащих третичные бутоксигруппы, р-р перед прибавлением ББР нагревают на кипящей водяной бане в течение 0,5 часа. На каждое свободное *о*- и *n*-место арилоксигруппы расходуется 9 *экв* ББР. Для определения АС метилатным методом к 25 *мл* безводн. этилендиамина прибавляют 2 капли 1,5%-ного бензольного р-ра *о*-нитроанилина (индикатор) и титруют ~0,1 н. р-ром CH_3OK (в смеси метанола с бензолом 1 : 1) до перехода желтой окраски р-ра в оранжево-красную. Затем вносят ~ 0,5 *мг-экв* АС и снова титруют р-ром CH_3OK до оранжево-красной окраски. Израсходованное кол-во р-ра CH_3OK соответствует кол-ву арилоксигрупп, которые в присутствии избытка этилендиамина при комнатной т-ре легко подвергаются аминолизу с образованием соответствующих фенолов. Результаты завышены, вследствие чего вводят поправки (различные для моно-, ди-, три- и тетраарилоксисиланов). Результаты титрования 24 АС показывают, что 1-й метод обладает несколько большей точностью (ошибка <1,1%). Он также пригоден для определения ортоэфиров карбоновых к-т (не определяемых метилатным методом). Некоторые из АС, для титрования которых бромид-броматный метод непригоден (тимолокситриэтоксисилан и карвакрилокситриэтоксисилан), легко титруются CH_3OK. АС, содержащие третичную бутоксигруппу, титруются только ББР.

А. Немодрук

11068. Аналитическая химия кремнийорганических косметических продуктов. Позевский, Гренобл (The analytical chemistry of silicones in cosmetics. Pozefsky A., Grenoble M. E.), Drug and Cosm. Ind., 1957, 80, № 6, 752—753, 826, 832—838 (англ.)

Разработаны методы аналитич. контроля косметич. продуктов (КП), содержащих 2 типа полимерных силиконов (ПС): $(CH_3)_3—Si—O[—Si(CH_3)_2—O—]_n Si(CH_3)_3$ (I) и $(CH_3)_3—Si—O[—Si(CH_3)(C_6H_6)—O—]_n Si(CH_3)_3$ (II). Для качеств. идентификации I и II предложено применение ИК- и УФ-спектроскопии. На ИК-спектрах I характеризуются полосой поглощения (ПП) при 7,92 *мμ* (связь $Si—CH_3$); ИК-спектры II, кроме ПП в области 7,92 μ, обладают также ПП при 7,0 μ (связь $Si—C_6H_5$). Колич. определение ПС основано на измерении интенсивности светопоглощения (СП) р-ров I и II соответственно при 7,92 и 7,0 μ, которая линейно зависит от их конц-ии. Для колич. определения II рекомендуется также метод УФ-спектрофотометрии (максимум СП при 264 *мμ*). Для определения чистоты препаратов ПС методом ИК-спектрофотометрии навеску ПС растворяют в CS_2 или CCl_4 и измеряют СП при соответствующей длине волны. По калибровочной кривой, полученной с применением чистого ПС, определяют чистоту анализируемого ПС.

А. Немодрук

11069. Применение метода хроматографии на бумаге для анализа сахаров. Михайлова Л. А., Дунаевская К. А., Ефремова Л. Н., Лабор. дело, 1957, № 4, 24—25

Примесь глюкозы к мальтозе определяется хроматографированием 10—20%-ных р-ров сахаров на бумаге № 3 Ленинградской бумажной фабрики № 2. В качестве подвижной фазы применяется 87%-ный этиловый спирт, проявление ведется р-ром анилинфталата в *н*-бутиловом спирте, насыщенном водой. Метод проверен на искусственных смесях; эталон мальтозы ($[\alpha]_D$ 131,5°) не содержал глюкозы. Миним. кол-во глюкозы, открываемое этим методом, составляет 2,5 *мг* в 0,01 *мл* р-ра.

Д. Васкевич

11070. Новый метод косвенного микроопределения глюкозы при помощи сульфосалицилатокупроата натрия. Рабега (O nouă metodă pentru microdozarea indirectă a glucozei cu ajutorul cuprsulfosalicilatului de sodiu. Rabega Constantin), An. Univ. «C. I. Parhon.» Ser. ştiinţ. natur., 1956, № 12, 57—63 (рум.; рез. русск., франц.)

Метод основан на восстановлении глюкозой (I) CuO, образующейся при разложении сульфосалицилатокупроата натрия $Na_4[Cu(SO_3 \cdot C_7H_4O_3)_2] \cdot 7H_2O$ (II) при кипячении с NaOH. CuO восстанавливается до Cu_2O, кол-во которой пропорционально кол-ву I, находящейся в р-ре. Оставшаяся CuO определяется йодометрически по методу Хаена и Лоу; по разности находят кол-во образовавшейся Cu_2O. Для анализа применяют 2%-ный водн. р-р II, подкисленный HCl (2,5 *мл* 18,5%-ной HCl на 1000 *мл* р-ра). Предварительно определяют Cu^{2+}, содержащуюся в 10 *мл* реактива, для чего 10 *мл* р-ра II и 15 *мл* H_2O кипятят 90 сек. и прибавляют по каплям 1 *мл* 10%-ной NaOH (быстрое подщелачивание приводит к частичному разложению I) для осаждения CuO. По охлаждении прибавляют 2,5 *мл* 18,5%-ной HCl, взбалтывают до растворения CuO и, прибавив избыток KJ, титруют выделившийся J_2 0,1 н. $Na_2S_2O_3$ в присутствии 5—6 капель 1%-ного водн. р-ра крахмала. В следующих определениях к 10 *мл* реактива прибавляют 1, 2, 3, 4 или 5 *мл* р-ра I, содержащего 2—10 *мг* I, соответственно уменьшая объем прибавляемой воды. Объем р-ра и продолжительность кипячения должны быть одинаковы во всех определениях. При наличии I кол-во определяемой CuO уменьшается по мере увеличения кол-ва I. На основании полученных результатов строят кривую: *мл* 0,1 н. $Na_2S_2O_3$ — *мг* I, на которой интерполированием находят содержание I в анализируемом р-ре.

Б. Манолов

11071. Косвенное микроопределение некоторых моноз и восстанавливающих дисахаридов (биоз) при помощи сульфосалицилатокупроата натрия. Рабега, Стэнеску, Рабега, Оморхан (Microdozarea indirectă a unor ose şi dioside reducătoare cu ajutorul cuprisulfosalicilatului de sodiu. Rabega Constantin, Stănescu Romeo, Rabega Mari

Oşorhan Teodor), An. Univ. «C. I. Parhon.» Ser. ştiinţ. natur., 1956, № 12, 65—75 (рум.; рез. русск., франц.)

Описанный ранее метод (см. пред. реф.) применен для определения маннозы, галактозы, мальтозы и лактозы. Во всех случаях найдена линейная зависимость между кол-вом *мл* 0,1 н. $Na_2S_2O_3$, израсходованного на титрование Cu^{2+}, и кол-вом *мг* анализируемого в-ва. Манноза и галактоза обладают примерно одинаковой с глюкозой восстановительной способностью; последняя в 2 раза меньше у мальтозы и лактозы. Б. Маноле

11072. **Определение фенолглюкозидов и аглюконов методом хроматографии на бумаге. Придем** (Determination of phenolic glycosides and aglycones on paper chromatograms. Pridham John B.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 8, 1167—1169 (англ.)

Описан метод определения пирокатехина, арбутина, салигенина и *п*-оксифенил-β-гентиобиозида в энзимных гидролизатах. Капли исследуемого р-ра наносятся на бумажную полосу и рядом для сравнения наносятся капли р-ров индивидуальных компонентов. Проявление хроматограммы производится смесью 1-бутанола, пиридина и воды (6 : 4 : 3 по объему), после чего высушенную хроматограмму опрыскивают р-ром диазотированного *п*-нитроанилина, приготовленного по способу Свэйна (РЖХим, 1953, 6586). Окрашенные в желто-оранжевый цвет зоны вырезаются из бумаги и извлекаются путем встряхивания в пробирках с водно-метаноловым р-ром KOH. Колич. определение выделенных компонентов производится колориметрически на основе калибровочного графика. Гидролизаты должны быть предварительно освобождены от белков посредством реактива Севага (хлороформа + *н*-амиловый спирт, 5 : 2 по объему). Калибровочные графики линейны для пирокатехина в пределах 0—100 γ, для салигенина 0—70 γ; ошибка определений не превышает ±4%. В. Анохин

11073. **Об идентификации глюкосульфона. Врис** (Over de identificatie van glucosulfonum. Vries H. de), Pharmac. weekbl., 1957, 92, № 8, 237—238 (гол.)

Глюкосульфон (I) (*п,п'*-диаминодифенилсульфон-N,N'-диглюкозосульфонат Na), выпускаемый в виде 40%-ного р-ра в ампулах под названием промина, может быть осажден из р-ра прибавлением метанола. I восстанавливает жидкость Фелинга, обесцвечивает р-р J в кислой и нейтр. средах, дает положительную р-цию с β-нафтолом и $NaNO_2$, с фенилгидразином образует глюкозазон, т. пл. 204—205°. $Ba(NO_3)_2$ отщепляет в азотнокислом р-ре сульфогруппу с образованием $BaSO_4$. Для гидролиза в-ва в дифеназон (II) (4,4'-диаминодифенилсульфондапсон) нагревают 5 *мл* 40%-ного р-ра I с 10 *мл* воды, 1 *мл* 4 н. NaOH и 10 *мл* 0,5 н. $Ba(NO_3)_2$, образующийся осадок отфильтровывают. Из фильтрата удаляют сначала ионы Ba прибавлением 10 *мл* разб. H_2SO_4 и отфильтрованием $BaSO_4$. Затем фильтрат подщелачивают NaOH, а выделенный II отфильтровывают и промывают водой до исчезновения щел. р-ции. Осадок переосаждают из р-ра в HCl действием NaOH, перекристаллизовывают из 96%-ного спирта и высушивают при 105°. Т. пл. II 173—174°. Н. Туркевич

11074. **Органический анализ. VIII. Механизм реакции антрона с сахарами. 1. Момосэ, Уэда, Савада, Суги** (Organic analysis. VIII. Reaction mechanism of anthrone with sugars (1). Momose Tsutomu, Ueda Yo, Sawada Kei, Sugi Ayako), Pharmac. Bull., 1957, 5, № 1, 31—36 (англ.)

Показано, что образование окраски при взаимодействии антрона (I) с сахарами в конц. H_2SO_4 не связано с образованием производных фурфурола, как это принималось ранее. При нагревании 0,25 *мг* глюкозы (II) и 12 *мг* I в течение 20 мин. при 85—90° с 15 *мл* 70%-ной H_2SO_4 наблюдается наибольшее развитие окраски. При постоянной суммарной конц-ии I и II максимум поглощения (620 *мμ*) наблюдается при соотношении I : II = 3 : 1. Для выделения окрашенного в-ва (ОВ) 20 *г* I растворяют в 600 *мл* 80%-ной H_2SO_4, добавляют 300 *мл* CH_3COOH и 20 *г* II, растворенной в 100 *мл* воды, и нагревают в течение 20 мин. при 85—90°. Смесь выливают на 2 *л* воды, выделившийся осадок отфильтровывают, промывают и высушивают. Сухое в-во кипятят с 1 *л* бензола с обратным холодильником в течение 1 часа и фильтруют горячим. Бензольный р-р упаривают до 100 *мл* и пропускают через хроматографич. колонку, содержащую 250 *г* Al_2O_3. Колонку промывают бензолом. На Al_2O_3 получают 5 различно окрашенных зон: желтую, оранжевую, красно-оранжевую, красную и коричневую. Главную четвертую фракцию (выделенную пропусканием 3 *л* бензола) упаривают до ~100 *мл*. Через несколько дней выпадает ОВ, которое перекристаллизовывают из бензола, CH_3COOH или нитробензола. Красные иглы, т. пл. 290° (с разложением), состава $C_{47}H_{30}O_3$, представляют собой 1,2,5- или 1,3,5-триантронилиденпентан, образующийся также при взаимодействии I с ксилозой. А. Немодрук

11075. **Электрометрическое определение альдегидов в эссенции лимона. Либерти, Картони** (Determinazione elettrometrica delle aldeidi nell'essenza di limone. Liberti Arnaldo, Cartoni Gianpaolo), Riv. ital. essenze profumi, piante offic., olii veget., saponi, 1957, 39, № 2, 67—70 (итал.)

Описаны потенциометрич. и полярографич. методы определения цитраля (I) в эссенции лимона. При бисульфитном методе смешивают 2—3 *г* пробы с 25 *мл* смеси, состоящей на 1 ч. 1н. H_2SO_4 и 1,5 ч. 1,6 *M* Na_2SO_3, и нагревают на водяной бане 45 мин. После охлаждения р-р титруют потенциометрически с помощью 0,5 н. NaOH. При использовании р-ции образования основания Шиффа растворяют 10 *г* пробы в смеси (1 : 1) изопропанола и этиленгликоля, прибавляют избыток 1 *M* лауриламина и после ~1 часа стояния титруют 1 н. салициловой к-той. Титрованные р-ры приготовляют на указанной смеси р-рителей. При оксимном методе растворяют ~1 *г* пробы в ~10—20 *мл трет*-бутанола (II), прибавляют к р-ру 20 *мл* р-ра $NH_2OH \cdot HCl$ (III) (р-р 35 *г* III в 40 *мл* воды, дополненный 90%-ным II до 1000 *мл*) и после 30 мин. стояния титруют потенциометрически 0,5 н. спирт. NaOH до первоначального значения pH. При определении I по разности pH до и после прибавления III, растворяют ~4 *г* пробы в соответствующем кол-ве 90%-ного II (<0,014 *ммоль/мл*). 1—2 *мл* р-ра прибавляют к смеси 10 *мл* воды, 2 *мл* р-ра III и до 8 *мл* II и после 20 мин. стояния определяют pH. Кол-во I отсчитывают по калибровочной кривой, построенной с помощью измерения pH р-ров, содержащих различные кол-ва чистого I. При полярографич. методе определения I применяют в качестве среды р-р NH_4Cl, LiCl (0,1 н.) и йодида тетрабутиламмония в 50—90%-ном спирте. Октиловый, нониловый, дециловый, додециловый альдегиды, а также цитронеллаль в конц-иях < 4% не препятствуют определению I. Н. Туркевич

11076. **Колориметрическое определение алетрина с помощью реакции с серой и его применение к анализу пиретрума. Леви, Усубильяга** (Determinación colorimétrica de la aletrina por reacción con azufre, y aplicación al análisi de piretro. Levy Luis W., Usubillaga Alfredo), Bol. inform. cient. nac., 1956, 9, № 78, 190—199 (исп.)

Разработан метод определения алетрина (I) (эфир алетролона и хризантеммонокарбоновой к-ты) и пиретрина (II), основанный на р-ции с серой (РЖХим, 1955, 31982). 1 *мл* экстракта из ромашки (0,3—2,0 *мг* I) смешивают в пробирке 24 × 150 *мм* с 3 *мл* р-ра серного

цвета (III) (2,5 *г*/100 *мл* CCl_4) и 3 *мл* 0,25%-ного р-ра III в ~1 н. спирт. р-ре KOH. Смесь перемешивают 15 сек., нагревают 73 мин. на водяной бане при 30°, смешивают с небольшим кол-вом целита или талька и фильтруют в кюветы через бумагу ватман № 1. Оптич. плотность р-ра измеряют при 30 ± 0,5° с применением фильтров 550 или 560 *мμ*. Сравнивают с р-ром, приготовленным из 1 *мл* экстракта и реактивов, не содержащих III. Калибровочная кривая построена при применении очищ. 95,7%-ного I, причем подчинение закону Бера наблюдается до 2,1 *мг/мл*. Среднее отклонение результатов 5,8%. Определение II производят идентично, причем оптич. плотность р-ров получается в 1,71 раза выше, при среднем отклонении результатов 2,9%. Н. Туркевич

11077. Нефелометрическое определение алкалоидов. Мокраняц, Радмич, Солдатович (Nefelometrisko odredivanje alkaloida. Mokranjac Momčilo St., Radmić Sava, Soldatović Danilo), Acta pharmac. jugosl., 1957, 7, № 1, 29—32 (хорв.; рез. франц., англ.)

Исследована возможность применения реактивов Шейблера, Зонненшейна, Бертрана, Майера, Марме и Майер-Вальсера для колич. определения 20 различных алкалоидов. К 1 *мл* водн. р-ра соли алкалоида, находящегося в кювете нефелометра, прибавляют 3 капли 0,5%-ной HCl, 5 капель соответствующего реактива и воду до 3 *мл*. Нефелометрируют после 10—30 мин. стояния. Приведены миним. и максим. кол-ва алкалоидов, которые можно определять нефелометрически различными реактивами. Н. Туркевич

11078. Микрохимическое определение никотина в табаке. Горбах, Кёглер (Mikrochemische Bestimmung des Nikotins im Tabak. Gorbach G., Kögler H.), Mikrochim. acta, 1957, № 3—4, 572—576 (нем.; рез. англ., франц.)

Предложен метод йодометрич. микроопределения никотина в табаке, достигающий точности, получаемой по способу макроопределения. При помощи разработанной микроаппаратуры никотин после подщелачивания и перегонки осаждается пикриновой к-той и избыток последней определяется йодометрически. Продолжительность определения при навеске табака 10 *мг* сокращается до 4—5 час. Б. Шемякин

11079. Новый объемный метод определения гидразида изоникотиновой кислоты. Спаку, Теодореску (O nouă metodă volumetrică pentru dozarea hidrazidei acidului izonicotinic. Spacu P., Teodorescu Gr.), Rev. chim., 1957, 8, № 1, 42—43 (рум.; рез. русск., нем.)

При взаимодействии гидразида изоникотиновой к-ты (I) с солью Рейнеке (II) в кислой среде образуется комплексное соединение $[C_5H_4NCONH{-}NH_3]\cdot[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]$ (III), сиреневого цвета, малорастворимое в воде, лучше в спирте и эфире и очень хорошо — в ацетоне. При нагревании III разлагается. Определение I осуществляют косвенно, прибавляя к ацетоновому р-ру III р-р $AgNO_3$, осажденный рейнекат Ag отделяют и оттитровывают избыток $AgNO_3$ р-ром $NH_4\cdot SCN$. Для анализа берут 5—10 *мл* р-ра I (~0,5%), подкисляют 3 каплями разб. H_2SO_4 и доводят до 20 *мл*; прибавляют по каплям 10 *мл* свежеприготовленного 2%-ного р-ра II, образовавшийся осадок III, фильтруют, промывают 3—4 раза 2—4 *мл* 0,1%-ного р-ра II, 2 раза по 0,5 *мл* воды. Осадок растворяют на фильтре ацетоном, полученный р-р переводят в мерную колбу на 100 *мл*, добавляют 10—15 *мл* 0,1 н. р-ра $AgNO_3$, несколько капель слабой HNO_3 и доводят водой до метки. После перемешивания содержимое колбы фильтруют через сухой фильтр в сухую колбу и 25—50 *мл* фильтрата титруют 0,1 н. р-ром NH_4SCN, прибавляя в качестве индикатора 2 *мл* р-ра $(NH_4)_2Fe_2(SO_4)_4$. Б. Маноле

11080. Отделение кофеина от антипирина с помощью катионита в Fe (3+)-форме. Шёстрём (Separation of caffeine from antipurine by means of cation exchanger in the ferric iron form. Sjöström Eero), Analyt. chim. acta, 1957, 16, № 5, 428—430 (англ.; рез. франц., нем.)

Катионит дауэкс-50 превращен в Fe (3+)-форму (I) пропусканием 50 *мл* 10%-ного $FeCl_3$ и промыванием водой. При пропускании р-ра, содержащего кофеин (II) и антипирин (III), через I при 70° адсорбируется только III, образующий прочный комплекс с Fe (3+). Содержание II в фильтрате и промывной воде определяется спектрофотометрически при 240 и 271 *мμ* или осаждением фосфорномолибденовой к-той. И. Рысс

11081. К вопросу о полярографическом определении витамина K_3. Кекеди, Хайду (Contribuţii la dozarea polarografică a vitaminei K_3. Kékedy L., Hajdu E.), Studii şi cercetări de chim., 1956, 4, № 3-4, 145—160 (рум.; рез. русск., франц.)

2-метил-1,4-нафтохинон, или витамин K_3 (I) применяется на практике в виде продукта присоединения к $NaHSO_3$ (II), хорошо растворяющегося в воде. В качестве стабилизатора р-ра дополнительно прибавляют II в конц-иях, $\leqslant 6{,}4\cdot10^{-5}$ *M*. Для полярографич. определения I в ампулах 1 *мл* р-ра помещают в мерную колбу на 50 *мл*, прибавляют р-р желатины (конечная конц-ия 0,25%), заполняют до метки р-ром, содержащим в 1000 *мл* 74,55 *г* KCl, 3,70 *г* лимонной к-ты и 58,99 *г* Na_2HPO_4 при pH 7. После перемешивания часть р-ра помещают в электролизер, удаляют O_2 пропусканием тока H_2 в течение 5 мин. и определяют величину диффузионного тока обычным методом или же методом «двух точек». При помощи калибровочных кривых находят содержание I в анализируемой пробе. На указанном фоне II не дает волны, а I дает две волны ($E_{1/2} = -0{,}99$ *b* и $E_{1/2} = -1{,}35$ *b*), соответствующие двум фазам восстановления CO-группы. При конц-иях I 25—250 *γ/мл* высота волн пропорциональна конц-ии. Б. Маноле

11082. Спектрофотометрический анализ целлюлозы и ее модификаций по инфракрасным спектрам. О'Коннор, Дю-Пре, Мак-Колл (Infrared spectrophotometric procedure for analysis of cellulose and modified cellulose. O'Connor Robert T., Du-Pré Elsie F., McCall Elizabeth R.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 7, 998—1005 (англ.)

ИК-спектры поглощения хлопкового волокна, пряжи и ткани изучены на образцах, полученных измельчением целлюлозы, смешиванием с KBr и прессованием. По ИК-спектрам хлопка (X) можно проследить за хим. изменениями, происходящими при его обработке, и количественно определить наличие различных модификаций. Изменение характера полос поглощения в области 7—9,5 μ указывает на изменение кристалличности образца. Для всех модифицированных и немодифицированных хлопковых волокон характеристичным является валентное колебание C=H (3,4 μ), а колебания деформационное C=H (7,25 μ) и валентное C=O (8,6 μ) характеризуют только немодифицированный X. По полосе поглощения валентного колебания C≡N (4,45 μ) количественно определяют модификацию X с присоединенной группой $-CH_2-CH_2-C{\equiv}N$. Полоса C=O (5,68 μ) служит для определения другой модификации X с присоединенной группой $=CO=CH_3$. Кол-во X, этерифицированного *n*-толуолсульфонилхлоридом и метилсульфонилхлоридом, определяют по полосам 12,1, 12,3 μ (валентные колебания C=C=S) и 12,7, 13,2 μ (валентные колебания S — S). Полоса 14,2 μ (деформационные колебания C = H ароматич. кольца) служит для колич. измерений модификации X с ароматич. компонентной. Валентные колебания группы

$COOH-$ (6,28 μ) указывают на этерификацию к-той и образование соли. И. Демиденкова

11083. **Определение ацетильных групп в пектине и в ацетилированных углеводородных полимерах. Реакция образования гидроксамовой кислоты.** **Мак-Ком, Мак-Криди** (Determination of acetyl in pectin and in acetylated carbohydrate polymers. Hydroxamic acid reiction. McComb E. A., McCready R. M.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 5, 819—821 (англ.)

При взаимодействии ацетилированного пектина с щел. р-ром NH_2OH образуются пектингидроксамовая к-та и ацетогидроксамовая к-та; последняя при взаимодействии с $Fe(3+)$ образует красный растворимый комплекс. К 2 *мл* смеси (1 : 1) р-ра NaOH (94 *г* в 100 *мл* воды) и р-ра NH_2OH (3,75 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ в 100 *мл* воды) добавляют 5 *мл* анализируемого р-ра (100—540 γ ацетильных групп (АГ)), через ≥ 5 мин. добавляют 5 *мл* подкисленного CH_3OH (35,2 *мл* 70%-ной HCl разбавляют до 500 *мл* абс. CH_3OH) и разбавляют до 25 *мл* р-ром $Fe(ClO_4)_3$ (1,93 *г* $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ растворяют в 5 *мл* конц. HCl, добавляют 5 *мл* 70%-ной $HClO_4$, выпаривают почти досуха и разбавляют до 100 *мл*; к 60 *мл* полученного р-ра добавляют 8,3 *мл* 70%-ной $HClO_4$, охлаждают во льду и разбавляют абс. CH_3OH до 500 *мл*). Через 5 мин. отфильтровывают нерастворимый комплекс $Fe(3+)$ с пектингидроксамовой к-той и окраску р-ра фотометрируют при 520 *мμ*, употребляя в качестве р-ра сравнения смесь, приготовленную добавлением к 5 *мл* анализируемого р-ра 1 *мл* р-ра NaOH; через 2—3 мин. добавляют 1 *мл* р-ра $NH_2OH \cdot HCl$ и далее ведут обработку, как описано выше. Для определения АГ в полимерах к навеске последнего (2—11 *мг* АГ) при перемешивании добавляют 25 *мл* р-ра $NH_2OH \cdot HCl$, 25 *мл* р-ра NaOH, перемешивают до растворения, отбирают 2 *мл* р-ра, добавляют 5 *мл* воды, 5 *мл* подкисленного CH_3OH, разбавляют до 25 *мл* р-ром $Fe(ClO_4)_3$ и через 5 мин. фотометрируют. Закон Бера выполняется при ≤ 420 γ АГ в 5 *мл* анализируемого р-ра. Т. Леви

11084. **К методике определения в почвах органических веществ, растворимых в смеси спирта и бензола.** **Мартынов В. П.** Почвоведение, 1957, № 5, 100—101

Для повышения точности анализа и уменьшения продолжительности его предложено спирто-бензольную смесь после экстрагирования в аппарате Сокслета сливать горячей (80°) в предварительно взвешенный бюкс. Колбу аппарата Сокслета ополаскивают спирто-бензольной смесью в тот же бюкс, помещают его на дно стакана с горячей водой и отгоняют р-ритель через холодильник Либиха или предложенный автором прибор (видоизмененный аппарат Сокслета). Содержание растворимых определяют по разности весов бюкса пустого и после отгонки спирто-бензольной смеси. Д. Васкевич

11085. **Анализ хроматографических фракций органических экстрактов почвы.** **Мейншейн, Кенни** (Analyses of a chromatographic fraction of organic extracts of soils. Meinschein W. G., Kenny G. S.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 8, 1153—1161 (англ.)

При хроматографировании бензол-метаноловых экстрактов почв на колонках с силикагелем с применением бензола в качестве элюента выходящие фракции содержат высокие конц-ии восков типа, близкого к пчелиному. Произведены качеств. и полуколич. анализы с использованием ИК- и масс-спектроскопии в сочетании с пробной гидрогенизацией фракций. Природу спиртов и к-т, образующих эфиры восков, определяли путем перевода этих соединений в насыщ. углеводороды с последующей идентификацией углеводородов на масс-спектрографе. В состав восков в основном входят нормальные алифатич. спирты и стеролы. Все почвенные экстракты содержат 5- и 6-членные циклич. соединения, вероятно, терпены. Резюме авторов

См. также: Общие вопросы: экстракция Pa 10511; комплексы $Ni(2+)$ и $Pd(2+)$ с имидами в анализе 10827; хроматографич. методы анализа 10736—10741; спектральный анализ 11091; метод составления номограмм для серийного фотометрич. анализа 11097; приборы 11145—11148. Анализ неорганич. в-в: разделение редкоземельных элементов 10781, 10782; отделение U от редкоземельных элементов 10785; выделение Ra 10512; определение Cu 4136Бх, C 4133Бх, Fe-4155Бх, J 4137Бх, трития 4135Бх, H_2O 10513. Анализ органич. в-в: идентификация алкилтиогрупп 10323; определение спирта 4152Бх, к-т 4568Бх, сахаров 4104Бх, 4153Бх, витаминов 4119—4121Бх, 17-кетостероидов и 17-кетогенных кортикоидов 4122Бх, 4123Бх

ОБОРУДОВАНИЕ ЛАБОРАТОРИЙ. ПРИБОРЫ, ИХ ТЕОРИЯ, КОНСТРУКЦИЯ, ПРИМЕНЕНИЕ

Редактор *А. И. Сарахов*

11086. **Спектрометр для исследования парамагнитного резонанса на твердых образцах.** **Ллуэллин** (A solid state paramagnetic resonance spectrometer. Llewellyn P. M.), J. Scient. Instrum, 1957, 34, № 6, 236—239 (англ.)

Приведена блок-схема и описаны основные узлы (резонансная полость, приспособление для модуляции постоянного магнитного поля) спектрометра, предназначенного для изучения электронного парамагнитного резонанса на твердых образцах на частотах 9000—10 000 *Мгц*. Охладительная часть дает возможность путем откачки пространства над жидким охладителем достичь т-р ниже обычных; напр. 14° K для жидкого водорода. Модуляция постоянного магнитного поля проводится на частоте 115 *кгц* по сравнению с обычно используемой частотой модуляции 50 *гц*, что значительно повышает чувствительность спектрометра. Чувствительность прибора характеризуется следующим примером: 10^{13} атомов Co^{56} в $ZnK_2(SO_4)_2 \cdot 6D_2O$ при 20° K дают возможность получить линию с отношением сигнал/шум как 3 к 1. К. Валиев

11087. **6,8-метровый вакуумный спектрограф.** **Брем, Бензи** (6.8-meter grazing incidence vacuum spectrograph. Brhem Richard K., Benzie George), Rev. Scient. Instrum., 1957, 28, № 7, 552—557 (англ.)

Детально описана конструкция 6,8-*м* вакуумного спектрографа с углом падения 82°. Рабочий интервал прибора 50—2000 А. Спектрограф помещен в стальную трубу, в которой создается вакуум $5 \cdot 10^{-5}$ *мм* рт. ст. Ширина входной щели и спектральная область могут изменяться без нарушения вакуума. А. Бабад-Захряпин

11088. Фотоэлектронный умножитель для сцинтилляционных гамма-спектрометров. Лейтейзен Л. Г., Глуховской Б. М., Брейдо И. Я., Кристаллография, 1957, 2, № 2, 290—293

Обсуждаются факторы, влияющие на амплитудное разрешение фотоэлектронного умножителя типа ФЭУ-29. Л. Абрамович

11089. Отметчик длин волн в спектрофотометрах, имеющих ленточный самописец. Круз (Wave length marker for spectrophotometers incorporating a strip chart recorder. Kruse K. M. M.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 8, 1240—1241 (англ.)

Отметочная линия на ленте самописца наносится при подаче в электрич. сеть самописца импульса с конденсатора емк. 0,002 *μф* через сопротивление 5 *Мом*. Зарядка конденсатора осуществляется от батареи с напряжением 45 *в*. Нанесение отметочных линий производится одновременно с записью спектра. Воспроизводимость отсчетов длин волн при таком способе разметки 0,6 *мμ* в области 2000 *мμ* и 0,02 *мμ* в области 200 *мμ*. В. Лыгин

11090. Проекционный спектральный компаратор. Смит (A projection spectrum comparator. Smith C. F.), J. Scient. Instrum., 1957, 34, № 8, 324—326 (англ.)

Компаратор предназначен для сравнения двух спектрограмм, проектируемых с увеличением ×20 на полупрозрачный экран размером 22,5 × 17,5 *см*. Освещенность сравниваемых спектров уравнивается нейтр. фильтром. Предусмотрена возможность фотографирования сравниваемых спектров. Для определения длины волны неизвестной линии возможно микрометрич. перемещение пластинки со стандартным спектром. В. Лыгин

11091. Общая качественная и полуколичественная система эмиссионной спектрографии. Холагер (Et generelt kvalitativt og semikvantitativt emisjonsspektrografisk system. Holager Thorbjørn M.), Tidsskr. kjemi, bergves. og metallurgi, 1957, 17, № 4, 58—62 (норв.; рез. англ.)

Предложен метод качеств. и полуколич. спектрографич. анализа хим. соединений, основанный на сопоставлении эталонного спектра со спектром исследуемого в-ва, полученным на любом спектрографе. Картотека эталонных спектров для определения 70 элементов состоит из 140 пластинок. М. Тойкка

11092. Интерференционный фотометр для измерения распределения амплитуды в дифракционном изображении. Де (An interference photometer for the measurement of amplitude distributions in diffraction patterns. De M.), Optica acta, 1957, 4, № 2, 45—53 (англ.; рез. франц., нем.)

Описан принцип действия интерференционного фотометра для измерения распределения интенсивности и фазы в дифракционном изображении точечного источника. Фотометр представляет собой простую модификацию интерферометра типа Маха — Цендера. Точность измерения распределения фазы выше, чем в методе прямого отсчета. Исследовано влияние размеров светового источника на интенсивность интерференционных полос и точность результатов. В. Лыгин

11093. Микролитровая абсорбционная кювета и приспособление ее к спектрофотометру Бекмана модели DU. Глик, Грунбаум (Microliter absorption cell and its adaptation to the beckman model DU spectrophotometer. Glick David, Grunbaum Benjamin W.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 8, 1243—1244 (англ.)

Описана конструкция оптич. кюветы емк. 10 *μл* с длиной оптич. пути 1 *см*. Собственно кюветой является отверстие диам. 0,8 *мм* во вкладыше из тефлона, вставляемом в обычную кварцевую кювету. Световой пучок ограничивается диафрагмами. Приведены чертежи спец. держателя кювет для точного расположения отверстия кюветы относительно светового луча. Точность измерения поглощения ~1%. В. Лыгин

11094. Система перемешивания газов в инфракрасной абсорбционной кювете. Олсен, Круз (Agitating system for gases in infrared absorption cell. Olsen Allen L., Kruse Howard W.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 8, 1242 (англ.)

Описана конструкция оптич. кюветы для изучения р-ций в паровой фазе. К стеклянному корпусу кюветы припаяны два отростка со шлифами. В один из отростков вставляется циркуляционная система из двух лопастей, ось которых укреплена в тефлоновых держателях. Вращение лопастей осуществляется мотором с помощью магнитного привода. Второй шлиф предназначен для введения реагентов. В. Лыгин

11095. Фотоэлектрическая регистрация эффекта Рамана. Валантен (Détection photoélectrique de l'effet Raman. Valentin François), C. r. Acad. sci., 1957, 244, № 14, 1915—1917 (франц.)

Для фотографич. регистрации эффекта Рамана необходим интенсивный источник света. Возможно применение импульсных источников света, для которых чувствительность повышается пропорционально корню квадратному из отношения мгновенного и среднего значения световых потоков. Это теоретич. положение проверено автором на спектрах C_6H_6, CCl_4 при помощи аппаратуры для получения конденсированного разряда (Valentin F., Monicard R., J. phys. et radium, 1950, 11, 145) и фотоумножителя 1P21. А. Бабад-Захряпин

11096. Просчитывание суспензий в жидких сцинтилляторах. Хейс, Роджерс, Лангем (Pomiar aktywności zawiesin w ciekłych scyntylatorach. Hayes F. N. Rogers B. S., Langham W. N.), Nukleonika, 1957, 2, № 1, 31—42 (польск.) См. РЖХим, 1957, 12286.

11097. Устройство с номограммами для расчета результатов фотоколориметрических определений. Щербов Д. П., Заводск. лаборатория, 1957, 23, № 8, 998—1000

Предложен метод составления номограмм для серийного фотоколориметрич. анализа. А. Лошманов

11098. Некоторые замечания о конструкции интерференционных микроскопов. Дайсон (Some considerations affecting gthe design of interference microscopes. Dyson J.), J. Opt. Soc. America, 1957, 47, № 6, 557—562 (англ.)

Краткие характеристики свойств интерференционных микроскопов для исследования прозрачных и непрозрачных объектов. В. Лыгин

11099. Калибровка камеры Гинье-де Вольфа. Фишер (Calibration of Guinier-de Wolff camera. Fisher D. Jerome), Z. Kristallorg., 1957, 109, № 1, 73—80 (англ.; рез. нем.)

Описана калибровка фокусирующей камеры Гинье с четырехпозиционной кассетой де Вольфа (de Wolff P. M. Multiple Guinier camera with adjustable curved crystal monochromator. 1951, pp. 244—260. Ed. Bouman) для измерения межплоскостных расстояний (*d*) моноклинных фосфатов аллуадит-варулитовых минералов. Эталонными в-вами служили кварц и синтетич. арсенолит. Использовалось Co-излучение, монохроматизованное отражением от плоскости (10.1) изогнутого кристалла кварца. Показано, что можно получить значения Θ с точностью 0,005°. Приведены таблицы значений *d* для кварца Herkimer Co и синтетич. арсенолита, а также кривые поправок для Θ и *d* в функции измеренных значений Θ для указанных в-в. А. Б.-З.

11100. Получение рентгенограмм колебания вокруг трех кристаллографических осей монокристалла с одной установки на камере Вейссенберга. Шанкар, Кхубчандани (Single crystal oscillation photographs about three crystallographic axec from a single setting on a Weissenberg camera. Shankar J., Khubchandani P. G.), J. Scient. Instrum., 1957, 34, № 6, 228—229 (англ.)

Предлагается устанавливать кулачок на главной оси вращения гониометра Вейссенберга S-35. Кулачок приводит в колебательное движение вокруг вертикальной оси скобу с кристаллом, укрепленную на основании гониометра. Приспособление позволяет определять размеры элементарных ячеек монокристаллов (исключение составляют трикл. кристаллы).
А. Бабад-Захряпин

11101. Новый метод фотографического измерения интегральных интенсивностей. Азаров (A new method for measuring integrated intensities photographi cally. Azaroff Leonid V.), Acta crystallogr., 1957, 10, № 6, 413—417 (англ.)

Предложен фотографич. метод измерения абс. значений интегральных интенсивностей (ИИ), по точности и чувствительности не уступающий ионизационному методу. Рекомендуется использовать прецизионную рентгеновскую камеру Бюргера с изогнутым кристалл-монохроматором. Тогда каждый рефлекс на фотопленке представляет собой прямоугольник с постоянным распределением интенсивности вдоль большей стороны и узким плато вдоль меньшей. ИИ может определяться по высоте плато с помощью денситометра. Для получения абс. значений ИИ первичный монохроматизованный пучок регистрируется на той же пленке. Использование излучения монохроматизованного с помощью кристалла пучка позволяет увеличить время экспозиции для выявления слабых рефлексов. Метод проверен на примере CaF_2. Расхождение между измеренными и рассчитанными значениями структурных факторов составляет $\leqslant 2\%$. А. Бабад-Захряпин

11102. Крепление рентгеновской трубки на двухкристальном спектрометре. Чеймберс, Кол (Convenient X-ray tube mount for twocrystal spectrometer. Chambers F. W., Cole H.), Rev. Scient. Instrum., 1957, 28, № 6, 465—466 (англ.)

Сконструировано приспособление, придающее рентгеновской трубке (РТ) несколько степеней свободы. В двухкристальном спектрометре РТ может быть жестко связана с первым кристаллом и вместе с ним поворачиваться вокруг и перемещаться вдоль вертикального направления (напр. вдоль оси гониометрич. головки). А. Бабад-Захряпин

11103. Применение масс-спектрометров. Уокер, Шулц, Хайнс (Exploiting the mass spectrometer. Walker J. K., Schultz W. D., Hines C. K.), ISA Journal, 1957, 4, № 6, 212—215 (англ.)

Краткий обзор масс-спектральной аппаратуры, применяющейся в США в атомной, нефтяной, металлургич., хим. и в других отраслях пром-сти. Библ. 6 назв.
В. Васильев

11104. Точное измерение изотопных отношений при помощи одноколлекторного масс-спектрометра. Схюттен, Бурбом, Хау, Монтери (Precise measurement of isotope ratios with a single collector mass spectrometer. Schutten J., Boerboom A. J. H., Hauw T. v. d., Monterie F.), Appl. Scient. Res., 1957, B6, № 5, 388—392 (англ.)

Описана электроннорелейная схема, позволяющая с нужной частотой одновременно устанавливать ускоряющее напряжение для фокусировки на коллектор ионов двух избранных масс и изменять компенсирующее напряжение на выходе усилителя ионных токов, причем самописец используется в качестве нуль-прибора. Схема может быть применена при условии, что точность измерений лимитируется лишь точностью самописца. При измерении отношения $C^{13}:C^{12}$ была получена точность лучше 1‰. В. Васильев

11105. Изготовление стеклянных диафрагм для напускной системы масс-спектрометра. Веселовский С. Ф., Кудряков А. А., Скурат В. Е., Танцырев Г. Д., Приборы и техн. эксперимента, 1957, № 3, 108

11106. Исследование источника ионов с колеблющимися электронами. Камбьери (Studio di una sorgente di ioni ad elettroni oscillanti. Cambieri Achille), Rend. Ist. lombardo sci. e lettere. Cl. sci. mat. e natur., 1955, 88, № 1, 72—80 (итал.)

11107. Искровой источник многозарядных ионов. Плютто А. А., Кервалидзе К. Н., Кварцхава И. Ф., Атомн. энергия, 1957, 3, № 8, 153—156

Описан источник многозарядных ионов с «горячей» вакуумной искрой. Рабочее в-во в виде твердого термостойкого соединения помещается в канал одного из электродов, между которыми возникает искра при разряде высоковольтного конденсатора. Разряд ограничивался каналом фарфоровой трубки («механич. сжатие» искры). Масс-спектры изучались методом Томсона, что позволило повысить выход многозарядных ионов. Мол. ионы, за исключением небольшого кол-ва H_2^1+, отсутствовали. Относительное кол-во многозарядных ионов возрастало с увеличением амплитуды и частоты тока в искре и с уменьшением расстояния между электродами. Общий ионный ток достигал $\geqslant 1$ *а*. Источник позволяет получать в импульсе нефокусированные токи ионов C^{3+}, C^{4+}, N^{3+}, N^{4+}, O^{3+}, O^{4+} в несколько десятков и сотен *ма*, ионов N^{5+}, O^{5+} до нескольких *ма* и ионов O^{6+} в сотни *μа*. Токи ионов материалов электродов Cu^{6+}, Cu^{7+}, Ni^{6+}, Ni^{7+} и др. исчислялись сотнями *μа*. Источник может быть использован для получения больших импульсных токов протонов и дейтронов. Были получены также электронные токи до 100 *а* в импульсе длительностью 2 *μсек*. Фокусировка осуществлялась при помощи системы магнитных линз. Разработана пакетная модель источника с несколькими искровыми промежутками, позволившая увеличить продолжительность импульса в пять раз. В. Васильев

11108. Измерение давления паров жидкого индия с помощью масс-спектрографа. Любимов А. П., Любитов Ю. Н., Сб. Моск. ин-та стали, 1957, 36, 191—195

Масс-спектрограф МС-4 был применен для изучения испарения In в интервале 646—1065° К. Испытуемый металл помещался в углубление, сделанное в кварцевом капсюле, который вместе с нагревателем монтировался в ионном источнике для газовой фазы взамен приемника электронов. Термопара для измерения т-ры вводилась во внутреннюю полость капсюли до контакта с внутренней стороной углубления. Для теплоты испарения In получено значение 55,74 *ккал/моль*. Абс. значения давления пара при различных т-рах находились при помощи коэффициента, для определения которого необходимо значение давления пара исследуемого металла по крайней мере для одного значения т-ры. В. Васильев

11109. Новый тип ионизационного насоса. Комса, Муза (A new type of ionization-pump. Comsa George, Musa Geavit), J. Scient. Instrum., 1957, 34, № 7, 291—292 (англ.)

Описан ионизационный насос, имеющий скорость откачки 0,25—0,27 *л/сек*. Насос состоит из W-нити накала диам. 0,1 *мм*, цилиндрич. сетки диам. 10 *мм*, изготовленной из 0,2-*мм* W-проволоки, и стеклянного баллона диам. 50 *мм*. Роль коллектора ионов выполняют стенки баллона, которые под действием элек-

тронной бомбардировки заряжаются отрицательно. Обезгаживание насоса путем пропускания электрич. тока, электронной бомбардировки и прогрева в печи занимает ~60 час.

Л. Абрамович

11110. Вакуумметр для измерения давления гелия при низких температурах. Слак (Vacuum gauge for measuring helium pressures at low temperatures. Slak Glen A.), Rev. Scient. Instrum., 1956, 27, № 4, 241—242 (англ.)

Вакуумметр представляет собой Cu-диск (Д) диам. 54 и толщиной 0,08 *мм*, подвешенный в камере с исследуемым газом на нитях из нержавеющей стали. Для лучшего теплообмена Д соединен со стенкой камеры Cu-проволокой (диам. 0,25, длина 100 *мм*). На Д смонтированы нагреватель и угольный термометр сопротивления ($R = 450$ *ом* при 6,18° K). К нагревателю подводится строго постоянное кол-во энергии (1,5±0,5% *мвт*). Т-ра Д является функцией давления газа. Чувствительность (по термометру) 4 *ом* на 10^{-6} *мм* рт. ст. при давл. 10^{-5} *мм* рт. ст. С увеличением давления чувствительность прибора падает. Рабочий диапазон 10^{-7}—10^{-3} *мм* рт. ст.

А. Ровинский

11111. Прибор для измерения диэлектрической проницаемости фазокомпенсационным методом. Исидатэ, Камура, Нагано (位相補償法による透電率測定裝置. 石館守三, 嘉村祏一, 長野晃三), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1957, **77**, № 4, 407—409 (японск.; рез. англ.)

Описан простой метод измерения диэлектрич. проницаемости микроколичеств в-в (0,5—1,0 *мл* для р-ров и 1—10 *мг* для твердых образцов). О диэлектрич. проницаемости судят по величине емкости, которую необходимо ввести параллельно измерительной ячейке для устранения сдвига фаз между падениями напряжения на измерительной ячейке и на стандартном сопротивлении, питающихся от общего генератора с кварцевой стабилизацией. Момент фазовой компенсации определяется визуально по превращению фигур Лиссажу в прямую линию на экране электронно-лучевой трубки, одна из пар отклоняющих пластин которой подключена к измерительной ячейке, а другая — к стандартному сопротивлению. Описанное устройство не требует стабилизации напряжения и работает устойчиво, даже если время измерений превышает 20—30 час.

Л. Абрамович

11112. Прибор для выращивания монокристаллов арсенида галлия. Ричардс (An apparatus for growing single crystals of gallium arsenide. Richards J. L.), J. Scient. Instrum., 1957, 34, № 7, 289—290 (англ.)

Сконструирован аппарат для выращивания полупроводниковых монокристаллов (в частности арсенидов Ga и In). Для подъема затравочного кристаллика из расплава без нарушения вакуума аппарат снабжен затвором с жидким Ga. Выращен монокристалл арсенида Ga длиной 3 и диам. 1 *см* с *p*-типом проводимости и сопротивлением несколько *ом/см*.

А. Бабад-Захряпин

11113. Широкополосная диэлектрическая ячейка высокого давления. Валлаури, Форсберг (Wide-band high-pressure dielectric cell. Vallauri M. G., Forsbergh P. W., Jr), Rev. Scient. Instrum., 1957, 28, № 3, 198—199 (англ.)

Описана ячейка для измерения диэлектрич. проницаемости и потерь в газах при давл. до 1500 *атм* и частотах до 3000 *Мгц*. Ячейка представляет собой коаксиальный конденсатор, герметизация которого осуществлена применением бессмазочных уплотнений. Приведены изотермы диэлектрич. проницаемости N_2O, полученные с помощью описанной ячейки.

Л. Абрамович

11114. Манометрическая компенсация колебаний атмосферного давления при исследовании газов. Угла (Manometric compensation of variations in atmospheric pressure in connection with studies on gases. Uggla Rolf), Naturwissenschaften, 1957, 44, № 10, 303 (англ.)

Баллон, содержащий газообразный образец, сообщается с атмосферой через Hg-затвор, высота которого при изменении внешнего давления меняется так, что сумма атмосферного давления и давления, создаваемого Hg-затвором, остается постоянной.

Л. Абрамович

11115. Количественное измерение плотности газа по способу интерференции света в системах с неоднородной плотностью. Темпл (Quantitative measurement of gas density by means of light interference in a schlieren system. Temple Edward B.), J. Opt. Soc. America, 1957, 47, № 1, 91—100 (англ.)

Рассмотрена интерференция света, проходящего через среду с неоднородной плотностью. Сделаны рекомендации по применению этого метода для определения плотности газов.

В. Лыгин

11116. Усовершенствованный метод измерения разности давления. Ковачич (Contribution à la mesure de pression différentielle. Kovacic E.), Houille blanche, 1956, 11, № 4, 621—626 (франц.)

Описан лабор. прибор для измерения разности давлений компенсационным методом. Компенсация осуществляется заполнением системы водой с помощью шприца. Кол-во вводимой воды измеряется бюреткой.

З. Хаимский

11117. Прибор для определения диаграмм равновесия жидкость — пар, основанный на парциальной конденсации. Риус-Миро, Отеро-де-ла-Грандара, Клемент-Касадо (Aparato para la determinacion de diagramas de equilibrio liquido-vapor, basado en la condensacion parcial. Rius Miró A., Otero de la Gándara J. L., Clement Casado J. M.), An. Real soc. esp. fis. y quím., 1957, B53, № 4, 307—312 (исп.; рез. англ.)

Описан рециркуляционный прибор для определения кривых равновесия жидкость — пар, основанный на равновесии фаз при парц. конденсации смеси паров. Смесь паров и конденсат находятся в контакте, что достигается параллельностью потоков в адиабатич. колонне с кольцами Фенске. Приведенные данные для системы этиловый спирт-вода хорошо согласуются с литературными данными.

А. Бабад-Захряпин

11118. Вибрационный вискозиметр. Фуката (振動粘度計の試作. 深田榮一), 高分子, Кобунси, 1957, 6, № 58, 52—55 (японск.)

Кратко описано устройство, рассмотрена теория и приведены примеры использования вибрационного вискозиметра. Вискозиметр состоит из генератора, питающего катушку вибратора; шарика, жестко связанного с вибратором и погруженного в исследуемую жидкость; катушки, индуктивно связанной с вибратором, и усилителя, усиливающего токи, возникающие в катушке. На выходе усилителя включен вольтметр, показывающий амплитуду колебаний вибратора.

А. Сарахов

11119. Устройство изотопных лабораторий. II. Формум (Die Einrichtung von Isotopenlaboratorien II. Vormum Günther), Chem. Technik, 1957, 9, № 4, 193—197 (нем.)

Описаны устройство хранилища при лаборатории для радиоизотопов с β- и γ-излучением, спец. приспособления и методы работы с радиоактивными в-вами, пути удаления и переработки активных отходов. Часть I см. РЖХим, 1957, 19778.

В. Левин

11120. **Лабораторный источник Co^{60} активностью 60 кюри. Драганич, Радосавльевич, Милашин** (A laboratory Co^{60} source of 60 curies. Draganić Ivan G., Radosavljević Branislav V., Milašin Nada J.), Bull. Inst. Nucl. Sci., 1957, 7, 151—156 (англ.)

Источник собран из 6 Co^{60}-стержней, расположенных по образующим цилиндра и заключенных в общий Pb-блок. Мощность дозы составляет от $4{,}28 \cdot 10^{18}$ *эв/мл час* при облучаемом объеме 1 *мл* до $23{,}46 \cdot 10^{18}$ *эв/мл час* при объеме 10 *мл*. Изучены зависимости поглощенной дозы от высоты облучаемого образца, а также области равных доз для различных условий работы источника. Э. Финкель

11121. **Автоматическое регистрирующее устройство. Хольм** (Automatic scanning device. Holm Lennart W.), Rev. Scient. Instrum., 1956, 27, № 6, 370—374 (англ.)

Описано устройство для непрерывной автоматич. регистрации радиоактивности вдоль избранного направления (по длине хроматографич. колонны). Исследуемый объект при помощи синхронного электромотора движется с постоянной скоростью $4{,}1 \cdot 10^{-3}$—1,32 *мм/сек* перед регистрирующим прибором (Г.—М.- или люминесцентный счетчик). Описан метод нахождения «равновесного» распределения активности, отвечающего бесконечно медленному движению объекта, по данным, полученным при конечной скорости движения. Приведены примеры кривых распределения. В. Левин

11122. **Микропипетка для работы с дистанционным управлением. Хайд** (A micro-pipette for remote handling operations. Hyde K. R.), Chemistry and Industry, 1957, № 35, 1184 (англ.)

Микропипетка для отбора проб γ-активных р-ров изготовлена из градуированного стеклянного капилляра, укрепленного на губках захвата. Отбор и выпуск р-ра осуществляется путем нагрева (электрич. подогрев) или охлаждения (обдув воздухом) спец. утолщения. Определение объема образца производится либо визуально по шкале (точность ±2%), либо катетометром. Потеря активности на смачивание конца капилляра < 1%. Э. Финкель

11123. **Аппарат для дифференциального термического анализа консистентных смазок. Кокс, Мак-Глинн** (Apparatus for differential thermal analysis of lubricating greases. Cox David B., McGlynn James F.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 6, 960—963 (англ.)

Аппарат состоит из пяти элементов для одновременного исследования пяти различных образцов. Каждый элемент представляет собою трубку из нержавеющей стали емк. 4 *мл*. Разность т-р между исследуемым и стандартным в-вом измеряется термостолбиком, а т-ра элемента — термопарой. Кривые записываются автоматически. В стеарате Li обнаружена новая мезоморфная фаза между 225 и 229°. Исследована диаграмма состояний смеси *n*-гексадекана с стеаратом Li. А. Лихтер

11124. **Определение точки плавления с точностью 0,1°. Пфейль** (Schmelzpunkte auf 1/10 Grad genau. Pfeil E.), Chem. Labor und Betrieb, 1957, 8, № 8, 320—326 (нем.)

Рассмотрены источники ошибок при определении точек плавления в-в. Описана методика определения т-ры плавления с точностью 0,1° посредством ранее описанной аппаратуры (РЖХим, 1956, 40004). А. Лошманов

11125. **Термостат с термометром сопротивления и гальванометрическо-фотоэлементным усилителем. Ху, Парсонс** (A thermostat using a resistance thermometer and a galvanometerphotocell amplifier. Hu P. M., Parsons R. W.), J. Scient. Instrum., 1957, 34, № 7, 283—285 (англ.)

Описано устройство для поддержания т-ры 18-*л* водяной бани в диапазоне ⩽ 65° с точностью ± 0,005°. Термочувствительным элементом является термометр сопротивления, включенный в мост Уитстона. Зеркальный гальванометр этого моста оптически связан с дифференциальным фотореле, состоящим из прямоугольной призмы с посеребренными гранями и 2 фотоэлементов, включенных во второй мост Уитстона. Призма делит световой луч, отбрасываемый зеркальцем гальванометра, на 2 части и направляет на фотоэлементы. При понижении т-ры в водяной бане через гальванометр потечет ток, световой луч отклонится, и на выходе моста с фотоэлементами появится сигнал, который приведет в действие тиратронное реле, закорачивающее включенное последовательно с подогревателем термостата сопротивление. Коэф. усиления гальванометрическо-фотоэлементного устройства $5 \cdot 10^5$. Л. Абрамович

11126. **Прецизионный жидкостный термостат. Вильсон, Стоун** (A precision bath thermostat. Wilson W., Stone N. W.), J. Scient. Instrum., 1957, 34, № 8, 327—329 (англ.)

Описан термостат, обеспечивающий поддержание т-ры несколько выше комнатной с точностью до 0,001°. Термостат представляет собой заполненный парафиновым маслом куб. Cu-ящик емк. 30 *л* с наружной теплоизоляцией из пробки. Для перемешивания жидкости служат 4 насоса. Манганиновый 2-*вт* нагреватель намотан между 4 изоляционными стойками, укрепленными по углам ящика. Аналогичную конструкцию имеет расположенный рядом с нагревателем Cu-термометр сопротивления, включенный в мост переменного тока. Питание моста осуществляется от электронного генератора с частотой 1000 *гц*. Выходной сигнал моста после усилителя и фазочувствительной схемы управляет нагревателем. Л. Абрамович

11127. **Автоматический адиабатический калориметр для низких температур. Сталл** (An automatic adiabatic low temperature calorimeter. Stull Daniel R.), Analyt. chim. acta, 1957, 17, № 1, 133—143 (англ.; рез. нем., франц.)

Калориметр предназначен для работы в области т-р 5—300° К. Т-ру в калориметрич. стакане измеряют Pt-термометром сопротивления с чувствительностью ± 0,028° при 300° К и ±0,0058° при 30° К. Т-ра оболочки калориметра автоматически поддерживается равной т-ре калориметрич. стакана с помощью батареи Cu-константановых термопар. Калориметр помещают в стальной цилиндрич. вакуумный сосуд диам. 9,5 *см* и длиной 1,25 *м*. Теплообмен калориметра с окружающей средой регулируют, изменяя давление He в сосуде. Измерена в широком интервале т-р теплоемкость *н*-гептана и результаты сопоставлены с литературными данными. Г. Березин

11128. **Использование интерферометра типа Тваймена-Грина для изучения процессов диффузии в электроосадительной ячейке. О'Брайен** (The use of a Twyman-Green type interferometer to measure diffusivities in an electrodeposition cell. O'Brien Robert N.), Canad. J. Chem., 1957, 35, № 8, 932—934 (англ.)

Проведено интерферометрич. исследование распределения конц-ии в-ва в электролите электроосадительной ячейки (Я). Я состоит из двух Cu-электродов, помещенных между двумя стеклянными пластинками, одна из которых имеет форму клина. Пучок света от Na-лампы отражается от полупрозрачного зеркала и попадает через клиновидную пластинку в электролит. Интерферометрич. картина пред-

ставляет собой систему полос, из положения и формы которых делается заключение о конц-ии ионов электролита в различных областях Я. Приведены результаты исследования Я с 0,2 *М* р-ром $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ при различных плотностях токов. Распределение оптич. плотности интерферограммы приводит к градиенту конц-ии в электролите. А. Бабад-Захряпин

11129. Трехклеммная диэлектрическая ячейка с плавающим микрометрическим электродом. Уорк (Three-terminal dielectric cell with a floating micrometer electrode. Work Richard N.), Rev. Scient. Instrum., 1955, 26, № 12, 1171—1175 (англ.)

Описана ячейка для измерения диэлектрич. проницаемости и потерь в полимерных материалах при частотах 20 *гц* — 50 *Мгц* и т-рах 20—200°. Перемещение держателя подвижного электрода осуществляется микрометрич. винтом. Для сохранения хорошего электрич. контакта в случае термич. расширения или сжатия образца подвижный электрод имеет возможность свободно перемещаться в держателе в пределах ± 0,25 *мм*, причем его положение относительно держателя определяется с помощью дифференциального конденсатора, являющегося датчиком электронной схемы. Точность определения расстояния между электродами ячейки < 2,5 μ. Т-ра образца измерялась термопарой, укрепленной на подвижном электроде. Предусмотрено устройство, предотвращающее вытекание образца вследствие размягчения при высоких т-рах. Л. Абрамович

11130. Устройство контактных реакторов. Ваврушка (Uspořádání kontaktních reaktorů. Vavruška Miroslav), Shem. průmysl, 1956, 6, № 12, 499—501 (чешск.)

Обзор конструкций приборов для лабор. исследования контактных р-ций органич. соединений. Е. С.

11131. Устройство для проекции и оптической регистрации удлинений пружинных кварцевых весов. Барре (Dispositif de projection et d'enregistrement optique des élongations d'une balance à hélice de quartz. Barret Pierre), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 7, 912—914 (франц.)

Предложено несложное оптич. устройство для проектирования на экране увеличенного изображения визира весов типа Мак-Бена. Перемещение изображения визира может быть зарегистрировано на движущейся фотобумаге. Л. Беленький

11132. Наполнение адсорбционных колонок. Бекеши (Über das Füllen von Adsorptions röhren. Békésy Nikolaus), Z. analyt. Chem., 1957, 157, № 4, 272—274 (нем.)

Предложена следующая методика наполнения хроматографич. колонок (К): в К заливают порцию шлама адсорбента (А), после стекания р-рителя осадок трамбуют перфорированным металлич. штемпелем, кладут круг фильтровальной бумаги и повторяют цикл до заполнения всей К. А. Лошманов

11133. Эффективное и гигиеничное устройство для хроматографии на бумаге. Менденхолл (An efficient and hygienically safe assemblage for paper chromatography. Mendenhall Richard M.), Chromatogr. Methods, 1956, 1, № 2, 2—3 (англ.)

Разработана хроматографич. камера и сушилки с отсосом паров р-рителя для хроматографии на бумаге, имеющие одинаковую конструкцию и представляющие собой передвижной бокс, рассчитанный на 8 полос бумаги 457 × 571 *мм*. В дно бокса вмонтирована вытяжная труба с колпаком. Хроматограммы размещают на двух съемных рамках поверх желобов с р-рителем. А. Лошманов

11134. Простой прибор для равномерного нанесения штрихов вещества при хроматографии на бумаге. Мерц (Ein einfaches Gerät zum gleichmäßigen, strichförmigen Auftragen in der Papierchromatographie. Merz W.), Mikrochim. acta, 1957, № 3-4, 474—479 (нем.; рез. англ., франц.)

Предложены устройство (У) и методика нанесения штрихов в-ва ~1—10 *мг* в методе хроматографии на бумаге. У состоит из винта длиной 60 *мм*, приводящего в движение подвижную каретку с микробюреткой (МБ) емк. 2 *мл*. Хроматографич. бумага прижимается линейкой, которая служит направляющей для МБ, наклоненной на 20—30° к горизонту, чтобы уменьшить влияние гидростатич. эффекта на скорость вытекания р-ра, регулируемую при помощи двух кранов на МБ. Хроматограмму с нанесенным в-вом обрабатывают обычным методом. Проведено разделение и идентифицирование аминокислот и пептидов в белковом гидролизате. А. Лошманов

11135. Прибор для хроматографии, позволяющий концентрировать компоненты. Одран, Рейтенауэр (Appareil pour chromatographie permettant la concentration des constituants. Audran Roger, Reutenauer Georges), C. r. Acad. sci., 1957, 245, № 2, 168—171 (франц.)

Хроматографирование рекомендуется производить на бумажном конусе, основание которого погружено в кольцеобразный желоб с р-рителем; по мере поднятия зоны разделяемых компонентов собираются в более узкие полосы. Хроматографирование производится при непрерывном испарении р-рителя путем регулируемого нагрева, благодаря чему зоны останавливаются на определенных уровнях. Предложена конструкция прибора, состоящего из кольцеобразного желоба для исследуемого р-ра, охлаждаемого водяной рубашкой и закрытого опрокинутой стеклянной воронкой, соединенной через кран с вакуумом. Бумажный конус погружается в р-р, а внутри, по его оси располагается небольшая нагревательная спираль, положение которой и степень нагрева регулируются для достижения наилучшего разделения компонентов. По окончании разделения бумага разрезается, и компоненты вымываются р-рителем, причем получаются р-ры повышенной конц-ии. Этим методом можно производить электрохроматографию и перекристаллизацию малых кол-в в-ва. Б. Анвaер

11136. Измерения разностей показателей преломления посредством зеркальных систем, их применение для электрофореза и возникающие при этом ошибки. Урбан (Brechzahländerungsmessungen mit Spiegelsystemen, ihre Anwendung bei der Elektrophorese und dabei auftretende Fehler. Urban Günter), Wiss. Z. Martin-Luther-Univ. Halle-Wittenberg. Math.-naturwiss. Reihe, 1956—1957, 6, № 2, 261—292 (нем.)

Теория и описание аппаратуры для применения зеркального метода определения границ зон с различными коэф. преломления. В. Аноша

11137. Сравнение размеров частиц порошков, измеренных различными методами. Суйто, Аракава, Дэнси кэмбикё, Electron-Microscopy, 1957, 5, № 2, 34—39 (японск.; рез. англ.)

Размеры частиц различных порошков, измеренные методами седиментации, адсорбции и воздухопроницаемости, сравнивались с результатами электронной микроскопии. Совпадение средних величин, полученных различными методами, наблюдается только для частиц, имеющих особенно однородную форму и размеры. Изучение формы частиц с помощью электронного микроскопа не только позволяет объяснить отклонения в кажущихся размерах, полученных разными методами, но и установить связь с другими свойствами порошков. Резюме автора

11138. Сравнение приборов для отбора проб аэрозолей. Шадт, Кейдл (Critical comparison of collec-

tion efficiencies of commonly used aerosol sampling devices. Schadt Conrad, Cadle R. D.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 6, 864—868 (англ.)

Проведено сравнение термопреципитатора, струйного импактора, импинджера, электростатич. преципитатора, мембранного фильтра и седиментационной камеры. Опыты производились с монодисперсным аэрозолем стеариновой к-ты, получаемым в генераторе Ламера, с аэрозолями из NaCl и глицерина, получаемыми механич. распылением водн. р-ров этих в-в, и с аэрозолями из порошкообразного карбонила железа. Коэф. захвата каждого прибора определялся измерением проскока. Эффективность мембранных фильтров «Миллипор», электростатич. преципитатора и импинджера оказалась высокой и не зависящей от природы улавливаемого в-ва. Термопреципитатор обнаружил некоторую чувствительность к теплопроводности в-ва, но гораздо меньшую, чем по теории Эпштейна: результаты для в-в с низким коэф. теплопроводности *K* (стеариновая к-та, глицерин) согласуются с теорией, а для в-в с высоким *K* (карбонил железа, поваренная соль) наблюдавшиеся радиометрич. силы в 30—40 раз превосходят теоретич. значения. Струйный импактор чувствителен к липкости частиц; имеется тенденция к сдуванию частиц с пластин уже после образования на них ничтожно малых осадков. В. Дунский

11139. **Счетчик аэрозольных частиц.**— (Cloud particle counter devised.—), Industr. Labs, 1956, 7, № 3, 110 (англ.)

См. РЖГеофиз, 1957, 453.

11140. **Измерение толщины пленок при помощи пневматического устройства с медицинским шприцем.** Столоу (The measurement of film thickness with a pneumatic hypodermic needle mechanism. Stolow N.), J. Scient. Instrum., 1956, 33, № 9, 333—337 (англ.)

Описан прибор для измерения толщины полимерных пленок на подложке без нарушения их поверхности. Установка состоит из системы подачи газа (азота) и стойки микроскопа с микрометрич. винтом, у которой на место оптич. устройства помещена игла для подкожного впрыскивания, а на место предметного стекла приспособление для крепления образца. Действие прибора основано на изменении режима течения газа через иглу в зависимости от расстояния между выходным отверстием иглы и поверхностью образца. Описанный прибор позволяет измерять пленки толщиной 10—200 μ со средней квадратич. ошибкой $< \pm 0{,}4$ μ. Приведенная теория хорошо согласуется с опытными данными вплоть до больших скоростей течения газа. Л. Абрамович

11141. **Об избирательности и чувствительности инфракрасных газоанализаторов.** Салль А. О., Приборостроение, 1956, № 9, 12—15

Теоретическое рассмотрение избирательности и чувствительности различных типов ИК-абсорбционных газоанализаторов. Сделан вывод, что оптико-акустич. метод анализа газов и паров является одним из наиболее избирательных и чувствительных методов и позволяет производить автоматич. малоинерционный анализ сложных газовых смесей. Л. Абрамович

11142. **Инфракрасный анализатор газов с позитивным фильтром.** I. Маруя, Хаяси, Такахаси Кэйсоку, J. Sek. Instrum. Technol., Japan, 1957, 7, № 4, 203—208 (японск.; рез. англ.)

Сконструирован 2-лучевой ИК-анализатор (А) газов с позитивным фильтром, мостовой схемой и нуль-прибором. В А использована удвоенная промышленная частота 100 *гц*. А свободен от колебаний значений интенсивности ИК-источника благодаря мостовой схеме и имеет равномерную шкалу при отсутствии спец. механич. приспособлений. Для определения отношения S : N необходимо дальнейшее повышение чувствительности А. А. Бабад-Захряпин

11143. **Инфракрасный газоанализатор с интерференционным фильтром для непрерывной работы в потоке.** Парсонс, Айрленд, Брайан (Continuous flow infrared gas analyzer employing interference filters. Parsons J. L., Irland M. J., Bryan F. R.), J. Opt. Soc. America, 1956, 46, № 3, 164—166 (англ.)

Описан однолучевой фотометр с фильтром, предназначенный для непрерывного определения содержания углеводородов в выхлопных газах автомобильных двигателей. Источник радиации, представляющий собой нагретую до 450° К ленточку хромеля марки «А», расположен перед металлич. трубкой, которая исполняет роль коллиматора и адсорбционной ячейки. Энергия, прошедшая через трубку и через расположенный на ее выходе сложный интерференционный фильтр с максимумом пропускания при 3,43 μ и полушириной полосы 0,15 μ, воспринимается термопарой. Л. Абрамович

11144. **Усовершенствование применяемых в инфракрасном анализаторе болометров и схемы их включения.** Уотринг, Уолл, Зинн (Modification of bolometer and bolometer circuits of an infrared analyzer. Wotring A. W., Wall R. F., Zinn T. L.), Analyt. Chem., 1956, 28, № 9, 1396—1399 (англ.)

Описаны усовершенствования детекторной части ИК-анализатора типа Baird-BJI с целью повышения его стабильности и чувствительности. Применяемые в качестве чувствительных элементов болометры (Б) изготовлены из Ni-проволоки, намотанной на покрытую изоляционным лаком металлич. фольгу. Б помещены в приемный блок, обеспечивающий для них одинаковый тепловой режим. Благодаря этому устраняется влияние переменного тока, изменений питающего напряжения и окружающей т-ры на выходной сигнал моста Уитстона, в который включены Б. Для снижения уровня наводок все электрич. части схемы экранированы, а уменьшение емкости по отношению к земле проводов, соединяющих мостовую схему с самописцем, осуществляется с помощью изолирующего трансформатора. Применение описанных Б позволяет увеличить отношение полезного сигнала к шуму в 4 раза, а усовершенствования электрич. схемы — в 10 раз. Л. Абрамович

11145. **Автоматический дифференциальный потенциометрический титратор.** Мальмстадт, Фетт (An automatic differential potentiometric titrator. Malmstadt H. V., Fett E. R.), Analyt. Chem., 1954, 26, № 8, 1348—1351 (англ.)

Предложена схема простого автоматич. деривационного титратора (ДТ), применимого для окислительно-восстановительных систем с быстро достигаемым равновесием. В ДТ автоматически определяется точка перегиба кривой титрования, которая совпадает с точкой эквивалентности. Это достигается путем получения потенциала, пропорционального второй производной обычного электродного потенциала кривой титрования. Отклонение потенциала конечной точки от равновесного потенциала в точке эквивалентности для системы Fe^{2+}—$K_2Cr_2O_7$ и электродной пары Pt/Hg_2Cl_2 составляет 0,0120 *в* (0,00086 *мл* 0,1 н. $K_2Cr_2O_7$), для системы Fe^{2+} — Ce^{4+} и электродной пары Pt/Hg_2Cl_2 0,0033 *в* (0,00018 *мл* 0,1 н. р-ра Ce^{4+}) и для электродной пары Pt/Pt (10% Rh) 0,0034 *в* (0,00019 *мл* 0,1 н. р-ра Ce^{4+}). Средний потенциал конечной точки титрования для всех вышеуказанных случаев выше потенциала, определенного классич. методом, на 0,039, 0,068 и 0,112 *в* соответственно. А. Лопманов

11146. Химический анализ с помощью автоматической спектрофотометрии. Ганьян (L'analyse chimique par spectro-photometrie automatique. Gagnant L.), Mesures et contrôle industr., 1957, 22, № 237, 127—130 (франц.)

Описан новый спектрофотометр фирмы Бекман IR-4 с двойным монохроматором, позволяющий работать как методом одиночного, так и методом двойного пучка. Спектр регистрируется самописцем. Приведены технич. характеристики прибора. Разрешающая способность 0,01 μ для длины волны 10 μ. Фон за счет рассеяния < 0,1% относительно линии 14,3 μ. Точность отдельного измерения ± 0,1%. Скорость записи 0,02 μ/мин. Длина спектра 250 *мм*. Б. С.

11147. Установка для автоматического спектрофотометрического титрования. Чалмерс, Уолли (A recording spectrophotometric titrimeter. Chalmers Robert A., Walley C. A.), Analyst, 1957, 82, № 974, 329—336 (англ.)

Описана схема аппаратуры, позволяющей определять конечную точку титрования из автоматически регистрируемой скорости изменения оптич. плотности титруемого р-ра (первая производная оптич. плотности по объему добавленного титранта). Установка может быть использована для титрования очень разбавленных или малых кол-в конц. р-ров. А. Зозуля

11148. Усилитель на полупроводниковых триодах для индикатора конечной точки титрования методом Карла Фишера. Эме (Transistorverstärker zur electrischen Endpunktanzeige von Karl Fischer-Titrationen. Oehme Friedrich), Chem. Technik, 1957, 9, № 6, 340—341 (нем.)

Описан простой малогабаритный усилитель на полупроводниковых триодах, имеющий коэф. усиления ~ 275. Источником питания усилителя служит батарея от карманного фонаря, а показывающим прибором — низкоомный миллиамперметр. Л. Абрамович

11149. Простое устройство для высокочастотного титрования. Пунгор (Egyszerű rádiófrekvenciás titráló berendezés. Pungor Ernő), Magyar kém. folyóirat, 1957, 63, № 4-5, 149—151 (венг.; рез. нем.)

Устройство для ВЧ-титрования, состоящее из однолампового УВЧ-генератора, предназначено в основном для кислотноосновного титрования. Принцип действия прибора основан на изменении добротности контура при изменении электропроводности титруемого р-ра, помещенного в поле контура. Критерием изменения электропроводности р-ра служит изменение сеточного тока лампы. А. Сарахов

11150. Прибор для непрерывного измерения нитрационной способности кислотных смесей. Крупп, Лечерт (Gerät zur kontinuierlichen Messung des Nitriervermögens von Nitriersäuren. Krupp H., Letschert W.), Chem.-Ingr-Techn., 1957, 29, № 8, 517—519 (нем.; рез. англ., франц.)

Нитрационная способность кислотной смеси (КС) определяется путем измерения теплового эффекта, вызываемого добавкой постоянного кол-ва C_6H_6 к непрерывному потоку КС. Тепловой эффект измеряется по повышению т-ры, определяемой термометром сопротивления, включенным в схему моста Уитстона. Таким образом, не производится определение отдельных компонентов смеси, а лишь общей нитрационной способности. Колебания в скорости потока КС до ± 10% не нарушают точности работы прибора, если давление потоков поддерживается с точностью ± 3 *мм* рт. ст. Стабильность нуля составляет ~ 1% от измеряемой величины. Инерция прибора составляет ⩽ 2 мин. Б. Анваер

11151. Возможности применения пустых ампул из-под фиксанала. Циммерман (Verwendungsmöglichkeiten für leere Mercksche Titrisolampullen. Zimmermann H. G.), Chem. Labor und Betrieb, 1957, 8, № 8, 334—336 (нем.)

11152. Указания по обработке и применению платиновых тиглей и чашек. Лингнау (Hinweise auf die Behandlung und Verwendung von Platin-Tiegeln und- Schalen. Lingnau E.), Werkstoffe und Korrosion, 1957, 8, № 2, 67—69 (нем.; рез. англ., франц.)

11153. Платина в лаборатории. Хазенберг (Platina in het laboratorium. Hazenberg Joh.), Chem. courant, 1957, 56, № 1803, 394, 396 (гол.)

11154. Применение и уход за аккумуляторами в лабораторных условиях. I. Ян Вэнь-чжи Хуасюэ тунбао, 1957, № 7, 20—25 (кит.)

11155 П. Усилитель для рентгенограмм (Verstärkungseinrichtung für röntgenphotographische Aufnahmen) [A.-G. Brown, Boveri & Co.]. Швейц. пат. 298918, 2.08.54 [Chem. Zbl., 126, № 16, 3781 (нем.)]

Предложено применять для рентгеновского излучения с энергией > 1 *Мэв* Pb-усиливающие фольги с 0,1-*мм* слоем флуоресцирующего в-ва. Максим. толщина скрепляющего слоя 0,02 *мм*. Фольга жестко закреплена на Al- или пластмассовой подложке. А. Л.

11156 П. Метод непрерывной компенсации температуры в pH-метре. Мураяма. Японск. пат. 1700, 14.03.55

Теория и электрич. схема прибора. А. С.

11157 П. Прибор для определения количества зольных элементов в каменном угле. Сайто, Сено, Коидзуми. Японск. пат. 9500, 26.12.55

11158 П. Автоматический отборник фракций для хроматографического разделения. Сугимура, Сугимура. Японск. пат. 9496, 26.12.55

Предложено устройство автоматич. отборника фракций карусельного типа для хроматографич. разделения р-ров. Приемниками служат обычные пробирки (162 шт.), расположенные в гнездах поворотного стола, погруженного в термостатированную ванну. Прибор приводится в действие за счет энергии опускающегося груза. А. Сарахов

11159 П. Дистилляционная колонка с вращающейся лентой. Готшок (Spinning-band fractionating column. Gottschalk Ralph) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2712520, 5.07.55

Предложена стеклянная лабор. дистил. колонка в которой спиральная лента приводится в движение от электромотора. А. Сарахов

См. также: Спектрометр со штарковской модуляцией 10343. Простое приспособление к держателю монокристального дифрактометра 10376. Вакуумный спектрограф со скользящим углом падения луча 10435. Спектрометр с сеткой инфракрасного поглощения 10437. Печь с большим внутренним диаметром 10465. Установка для бестигельной зонной плавки 10467. Магнитный β-спектрометр 10506. Установка для разделения изотопов гелия ректификацией и термоосмосом 10509. Прибор для дифференциального термического анализа с индукционным нагревом 10560. Двухлучевой ИК-спектрометр Перкин-Эльмер 21 10608. Реактор с очень быстрым вспрыском и смешением 10614. Установка для исследования гетерогенных реакций 10622. Кювета с пористой диафрагмой 10667. Ротационный вискозиметр 10757. Электронный микроскоп (увеличение 8—12 тыс. раз) 10916. «Молекулярное сито», тип 5А фирмы Линде 10954. Аппаратура для непрерывного анализа газов 10960. Метод термисторного моста для опред. воды в твердых телах 10963. Фотометр с зеленым светофильтром 11017. Сосуды из пластмасс 11033. Аппарат для электрофореза на бумаге 4173

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ
ХИМИЯ

Рефераты 11160—11510 № 4 25 февраля 1958 г.

II

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОБЩИЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Редактор *М. Е. Вольпин*

11160. **Внутримолекулярная водородная связь в органической химии.** Баджер (Intramolecular hydrogen bonding in organic chemistry. Badger G. M.), Revs Pure and Appl. Chem., 1957, 7, № 2, 55—68 (англ.)

Обзор. Библ. 73 назв.

11161. **Об основных и кислотных свойствах пиррольного ядра.** Трейбс, Кольм (Über die basischen und sauren Eigenschaften des Pyrrolkerns. Treibs Alfred, Kolm Hans Georg), Liebigs Ann. Chem., 1957, 606, № 1-3, 166—183 (нем.)

Согласно выдвинутой авторами рабочей гипотезе, солеобразование пиррола (I) играет решающую роль при многих р-циях. В зависимости от положения заместителей с минер. к-тами образуются соли α- или β-пирроленов (*А* и *Б*). Эти соли можно рассматривать как своего рода хиноидные системы или особо высокоактивные метиленовые соединения (ср. РЖХим, 1957, 74604); они являются той формой, в которой

$N^{+}H\ X^{-}$ А; $N^{+}H\ X^{-}$ Б

реагируют замещ. I. При получении галоидоводородных солей I и его производных подтверждено, что замещ. I сами по себе стабильны по отношению к к-там, но под их влиянием приобретают ярко выраженную склонность к аутоокислению. При действии безводн. галоидоводорода на замещ. I в отсутствие р-рителя вследствие окисления воздухом наступает сильное осмоление, тогда как в инертном р-рителе ($CHCl_3$ или CCl_4) соли алкилзамещ. I выделяются в виде закристаллизовывающихся масел. Соли I этим путем не получают, так как они хорошо растворимы, однако хлоргидрат (ХГ) I, по-видимому, образуется, так как I удалось выделить из его р-ров в HCl (без доступа воздуха). Замещение I по азоту не препятствует солеобразованию. Альдегиды ряда I очень легко образуют галоидоводородные соли. Так, 2,4-диметил-3-карбэтокси-5-альдегид-I (II) и 2,4-диметил-5-карбэтокси-3-альдегид-I (III), а также 2,4-диметил-3-ацетил-I (IV) уже при прибавлении к их р-ру в $CHCl_3$ конц. HCl или HBr дают кристаллич. соль. Наличие $COOC_2H_5$-группы наряду с альдегидной или ацетильной группой снижает тенденцию к солеобразованию, и при определенном положении заместителей эта тенденция уменьшается настолько, что выделение соли становится невозможным; при накоплении отрицательных заместителей ХГ совсем не образуется. Влияние, аналогичное $COOC_2H_5$-группам, оказывают и C_6H_5-группы. Изучение УФ-спектров ряда замещ. I в $CHCl_3$ до и после введения в р-р HBr подтверждает точку зрения авторов, согласно которой замещ. I образуют соли пирроленов. Широкая градация, наблюдаемая в зависимости солеобразования от замещения, находится в прямой связи с реакционной способностью. Алкильные группы способствуют солеобразованию и повышают реакционную способность, отрицательные заместители понижают ее. Пирроленовое строение солей I подтверждается тем, что I в кислой среде гидрируются легче, чем в нейтральной. Ряд замещ. I был обработан по описанному ранее методу (Angeli A. и сотр., Atti Reale Accad. naz. Lincei, Rend. 1908, [5]) 17, II, 360 и 1914, 23, II, 93) для превращения в Na-соли, причем оказалось, что I с отрицательными заместителями образуют анионные соли с Na (1 атом Na на 1 моль замещ. I). Ацилировать выделенные Na-соли либо альдегиды ряда I в щел. р-ре действием C_6H_5COCl не удается и лишь из 2-альдегида-I (V) получено два бензоильных производных, т. пл. 178° и 90°, которые авторы рассматривают, соответственно, как 2-бензоилоксиметиленпирролен (VI) и как N-бензоил-V (VII). I, алкилзамещ. I и N-замещ. I не образуют Na-солей. Альдегиды и кетоны ряда I образуют Na-соли, но в тех случаях, когда в их молекуле нет других отрицательных заместителей, как у IV, 2,4-диметил-3-альдегид-I (VIII) и 2,4-диметил-5-пропеналь-I (IX), получаемая соль содержит 1 атом Na на 2 моля замещ. I. Тенденция замещ. I образовывать катионную или анионную соль определяется заместителями: электронодонорные заместители способствуют образованию пирроленовых катионных солей; заместители, понижающие основность, благоприятствуют образованию анионных солей и лишь альдегиды и кетоны ряда I образуют соли обоих типов. Изучено образование ХГ и Na-солей следующих соединений (знаки + или ++ на первом месте относятся к ХГ или другой соли с минер. к-той, причем знак ++ означает, что ХГ стабилен, а знак + означает, что ХГ не стабилен; знак × на втором месте означает, что получена Na-соль): I, +, —; 1-метил-I, +, —; 2,4-диметил-I, ++ (перхлорат, йодгидрат и бромгидрат), —; 2,3,4-триметил-I, ++ (т. пл. 147—149°), —; 1,2,5-триметил-I, ++, —; 2,3,4,5-тетраметил-I, ++ (т. пл. 116—119°), —; V, +, × (т. пл. Na-соли 215—220°); VIII, +, × [т. пл. Na-соли 215° (разл.)]; 2,5-диметил-3-альдегид-I (X), ++ [т. пл. 110—119°, бромгидрат, т. пл. 117—119° (разл.)], —; 2,4-диметил-5-альдегид-I (XI), ++ (т. разл. 170°), —; IX, ++, ×; 2,4-диметил-5-(пентадиеналь-5)-I,

++, ×; **IV**, ++ (т. пл. 115—120°), ×; 2,4-диметил-5-ацетил-I (**XII**), ++ [бромгидрат, т. пл. 179° (разл.)], ×; 3,4-диметил-5-ацетил-I, —, ×; 2,4-диметил-3,5-диацетил-I (**XIII**), + (т. пл. 75°; получен перхлорат), × [т. пл. Na-соли 195—200° (разл.)]; **II**, ++ (бромгидрат, т. пл. 179°), ×; **III** (т. пл. Na-соли 205—208°), ++ (т. пл. 158—159°), × [т. пл. Na-соли 260° (разл.)]; 2,4-диметил-3-карбэтокси-5-ацетил-I, +, —; 2,4-диметил-5-карбэтокси-3-ацетил-I (**XIV**) (перхлорат), +, × (т. пл. Na-соли 220—300° (разл.)); 2,4-диметил-5-карбэтокси-I (**XV**) (перхлорат), +, —; 2,4-диметил-3-карбэтокси-I (**XVI**) (перхлорат, —, —; 2,3-диметил-5-карбэтокси-I, —, —; 2,3,4-триметил-5-карбэтокси-I, —, —; 2,3,5-триметил-4-карбэтокси-I, —, —; 1,2,4-триметил-4-карбэтокси-5-альдегид-I (**XVII**), —, —; 3-метил-2,4-дикарбэтокси-I, —, ×; 2,5-диметил-3,4-дикарбэтокси- I, —, ×; 2,4-диметил-3,5-дикарбэтокси-I (**XVIII**), — (перхлорат), ×; 2,5-диметил-3,4-дикарбэтокси-1-ацетил-I, —, —; 3-метил-2,4-дикарбэтокси-5-альдегид-I (**XIX**), —, —; 3-метил-2-карбэтокси-5-ацетил-I, —, —; 2,4-диметил-3-карбэтокси-5-йод-I, —, ×, 2,4-диметил-5-карбэтокси-3-йод-I, —, —; 2,4-диметил-3-карбэтокси-5-родан-I, —, ×; 1-фенил-I, —, —; 2,4-дифенил-I, +, —; 2,5-дифенил-I, —, —; 2,3,4,5-тетрафенил-I (**XX**), —, —. Приведены кривые УФ-спектров **II — V**, **VIII**, **X — XX** и кривые ИК-спектров **II**, **V**, **XI** и **XIX**. Обсуждаются ИК-спектры **II—V**, **VIII**, **X—XVI**, **XVIII** и **XIX**. Г. Б.

11162. Вторичный водородный изотопный эффект как критерий механизма. Халеви (Secondary hydrogen isotope effects as a criterion of mechanism. Halevi E. A.), Tetrahedron, 1957, 1, 1/2, 174—175 (англ.)

Учет различия индукционных эффектов C—D- и C—H-связей и сответственно различия распределения электронной плотности в изотопных молекулах позволяет объяснить следующие аномалии: замедление катализированной основанием енолизации β-дейтерированных кетонов; слабое ускорение разложения метилдейтерированных *n*-толуолдиазониевых ионов можно объяснить противоположным действием индукционного и гиперконъюгационного изотопных эффектов; отсутствие вторичных изотопных эффектов в некоторых р-циях электрофильного замещения также объясняется взаимнокомпенсирующим действием индукционного и гиперконъюгационного вторичных изотопных эффектов, т. е. увеличением электроположительности с одной стороны и уменьшением стабилизации активированного комплекса сверхсопряжением с другой. В. А.

11163. Сольволиз арилметилхлоридов. Часть II. Трактовка результатов по методу молекулярных орбит и дальнейшие экспериментальные данные о переходе от частичного к полному нуклеофильному механизму. Дьюар, Сампсон (The solvolysis of arylmethyl chlorides. Part II. R molecular-orbital treatment and further experimental evidence of the transition from the limiting to the fully nucleophilussisted mechanism. Dewar M. J. S., Sampson R. J.), J. Chem. Soc., 1957, July, 2946—2952 (англ.)

Измерена скорость сольволиза арилметилхлоридов $ArCH_2Cl$, где $Ar = C_6H_5$, 2-фенантрил, 2-нафтил, 2-трифениленил (I), 3-фенантрил, 1-фенантрил, 1-нафтил, 9-фенантрил, 2-хризенил (II), во влажной HCOOH (0,38 *M* H_2O) при 25° и в 80%-ном водн. этаноле при 50°. Значения $-\lg k$ (k — константа скорости р-ции) в данном р-рителе линейно возрастают с увеличением коэф. (a_{or}) орбиты нециклич. С-атома в мол. орбите группы $ArCH_2$. Этот результат находится в соответствии с ур-нием $\Delta E_\pi^N = \beta + 2a_{or}[\beta - (\beta_{12}^2 + \beta_{13}^2)^{1/2}]$(1), полученным при рассмотрении методом мол. орбит энергии делокализации электронов в переходном состоянии (ПС) нуклеофильного замещения. В ур-нии (1) ΔE_π^N — снижение энергии ПС за счет делокализации электронов связи C — Cl и неподеленной пары нуклеофильного агента в поле атомов, непосредственно участвующих в ПС замещения, и сопряжения π-электронов группы Ar с системой ПС; β_1, β_{12} и β_{13} — значения резонансных интегралов между нециклич. С-атомом и соответственно Ar, Cl и неклеофильным агентом. В р-ре HCOOH значение $\beta_{eff} = \beta - (\beta_{12}^2 + \beta_{13}^2)^{1/2}$ составляет 33 *ккал*, в р-ре, содержащем 54,1 HCOOH, 6,1 H_2O и 39,8% диоксана (**III**), $\beta_{eff} = 20$ *ккал* (см. РЖХим, 1957, 34246), в 80%-ном водн. этаноле $\beta_{eff} = 9,5$ *ккал*. Одновременно с уменьшением β_{eff} в этом ряду р-рителей наблюдается уменьшение расстояния между параллельными прямыми в координатах $\lg k - a_{or}$ для бензольного (БР) и 1-нафталинового ряда (НР) $ArCH_2Cl$ (по строению Ar). Уменьшение β_{eff} с изменением р-рителя объясняется повышением участия молекул р-рителя в ПС и связанным с этим ростом члена $(\beta_{12}^2 + \beta_{13}^2)^{1/2}$, величина которого отражает нуклеофильность окружения и показывает, насколько близок механизм сольволиза к предельному S_N2-механизму. Мера чувствительности соединения к S_N2-механизму определяется коэф. $2a_{or}$ в ур-нии 1. Повышенные значения k для II в водн. этаноле и наблюдавшиеся отклонения от линейной зависимости при сольволизе в водн. смеси HCOOH и III (РЖХим, 1956, 71571) объясняются тем, что в случае соединений с повышенной реакционной способностью переход в р-ритель с большей ионизирующей способностью сопровождается относительно небольшими потерями в ΔE_π^N, обязанными сдвигу механизма в сторону S_N1, которые могут компенсироваться выигрышем в энергии сольватации. Для получения II 2-ацетилхризен окисляли гипохлоритом натрия, из образующейся при этом хризен-2-карбоновой к-ты обработкой в $CHCl_3$ диазометаном получали метилхризен-2-карбоксилат (т. пл. 148° (из сп.)), из которого восстановлением с помощью $LiAlH_4$ и последующим хлорированием образовавшегося 2-гидроксиметилхризена, т. пл. 207—207,5 (из бзл.) с помощью тионилхлорида получен II, т. пл. 202—203,5° (из бзл.). Аналогичным путем через 2-оксиметилтрифенилен, т. пл. 149,5—151° (из бзл.-петр. эф.), получен I, т. пл. 202—203,5° (из петр. эф.). И. Моисеев

11164. Оценка индуктивных и пространственных факторов, влияющих на реакционную способность. Скорость катализируемого метоксидными ионами метанолиза *l*-ментиловых эфиров в метаноле. Павелич, Тафт (The evaluation of inductive and steric effects on reactivity. The methoxide ion-catalyzed rates of methanolysis of *l*-menthyl esters in methanol. Pavelich William A., Taft Robert W., Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 18, 4935—4940 (англ.)

Поляриметрическим методом определены константы скорости *(k)* метанолиза в присутствии CH_3O^-, *l*-ментиловых эфиров $RCO_2C_{10}H_{19}$ (I) при 30°. Ниже приведены R, т. кип. в °C/*мм*, $n^{25}D$, $-[\alpha]^{25}D$ в абс. CH_3OH, 10^4 k в *л. моль*$^{-1}$. *сек*$^{-1}$: H (**а**), 44/2, 1,4476, 83,3, 3,88; CH_3 (**б**), 153/85, 1,4449, 77,6, 5,81; C_2H_5, 50/1, 1,4462, 80,6, 2,00; $ClCH_2$, 61/1,5, 1,4640, 64,5, 2,61; Cl_2CH (**в**), 87/1, 1,4696, 64,7, 6,83; $N{\equiv}CCH_2$, 83—84 (т. пл.), —, 83,7, 9,2; *н*-C_5H_{11}, 198/85, 1,4482, 60,6, 1,11; *трет*-C_4H_9 (**г**), 67,1, 1,4410, 83,1, 1,60 (при 45°); *трет*-$C_4H_9CH_2$ (**д**), 79/1, 1,4474, 65,0, 1,3; $C_6H_5OCH_2$ (**е**), 114/0,08, 1,5020, 55,6, 2,22; $(CH_3)_3Si(CH_2)_2$ (**ж**); 91/0,3. 1,4537, 61,3, 2,03; $CH_3CH{=}CH$, 72/2, 1,4662, 85,5, 9,7. Для трех I определены энтальпия (в *калл*) и энтропия (в энтр. ед.) активации: **Iа**, 11,8, —21,6; **Iб**, 14,2, —26,3; **Iв**, 9,6, —27,8. Р-ция идет по обычному механизму B Ac 2 с расщеп-

лением связи ацил-кислород. Влияние строения R на скорость р-ции не подчиняется ур-нию Хамметта, но подчиняется ур-нию Тафта: $\lg k/k_0 = \sigma^*\varrho^* + \delta E_s$. Таким образом, влияние структуры на реакционную способность представлено, как сумма независимых полярных (σ^*) и пространственных (E_γ) эффектов заместителя и сделана попытка определить численное значение этих констант. Впервые получены Iг — Iе (р-цией ацилхлоридов с *l*-ментолом) и Iж (прямой этерификацией к-ты). Г. Балуева

11165. Влияние растворителя и переэтерификация при щелочном гидролизе эфиров. Галлагер, Миллер, Дей (Solvent effects and ester interchange in basic hydrolysis of esters. Gallagher George A., Miller John G., Day Allan R.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 16, 4324—4327 (англ.)

В продолжение работ по ускорению р-ции аммонолиза и одновременного гидролиза метилацетата (I) в-вами, содержащими группы O—C—C—O или O—C—C—N (РЖХим, 1955, 45773; 1957, 30008) измерена скорость щел. гидролиза I и этилацетата при 30° в смеси диоксан-вода с добавками этих в-в. В присутствии CH_3OH и этиленгликоля наблюдается переэтерификация. Спирты, этиленгликоль и амиды молочной, а также N-метил- и N,N-диметилмолочной к-ты, уменьшают скорость гидролиза, по-видимому, вследствие сольватации иона OH^-; реакционная способность последнего уменьшается за счет образования водородной связи. Незначительное повышение скорости р-ции в присутствии ацетона, вероятно, обусловлено сольватацией активированного комплекса. Г. Балуева

11166. Влияние заместителей на скорость гидролиза пирофосфатов. Брок (Effect of substituents on the rates of pyrophosphate hydrolysis. Brock Fred H.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 9, 1114—1115 (англ.)

В опровержение выводов других авторов (РЖХим, 1957, 47795) о первенствующей роли пространственных факторов в гидролизе пирофосфатов повторно измерена константа скорости (k) нейтр. гидролиза ряда пирофосфатов $(R'O)_2PO—O—PO(R''O)_2$. Получены следующие значения k в мин$^{-1}$ (указаны R′, R″, 10^3k): CH_3, CH_3, 25; CH_3, C_2H_5, 7,0; CH_3, C_3H_7, 5,6; C_2H_5, C_2H_5, 1,6; CH_3, *изо*-C_3H_7, 1,1; C_2H_5, *н*-C_3H_7, 1,0; C_2H_5, *н*-C_4H_9, 0,95; *н*-C_3H_7, *н*-C_3H_7, 0,65; C_2H_5, *изо*-C_3H_7, 0,28; *н*-C_3H_7, *изо*-C_3H_7, 0,20; *н*-C_4H_9, *изо*-C_3H_7, 0,20; *изо*-C_3H_7, *изо*-C_3H_7, 0,09. Полученные данные хорошо отвечают ур-нию Тафта $\lg k/k_0 = \varrho^*\Sigma\sigma^*$, где $\Sigma\sigma^*$ — сумма констант заместителей для алифатич. серии и k_0 — константа скорости гидролиза тетраметилпирофосфата. Величина ϱ^* равна 3,38 ± 0,08, коэф. корреляции равен 0,994. Таким образом, скорость гидролиза определяется почти исключительно полярными влияниями заместителей, передаваемыми по связи P—O—P. Стадией, определяющей скорость р-ции, по-видимому, является атака на центральный атом кислорода, за которой следует быстрый разрыв одной из связей P—O—P. Г. Балуева

11167. Сольволиз некоторых третичных галоидных алкилов в диметилформамиде и N-метилпропионамиде. Росс, Лейбс (The solvolyses of some tertiary halides in dimethylformamide and N-methylpropionamide. Ross Sidney D., Labes Mortimer M.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 15, 4155—4159 (англ.)

С целью исследования влияния высокополярных р-рителей на р-ции измерена кинетика сольволиза *трет*-бутилхлорида и -бромида (I и II), а также диметилнеопентилкарбинилхлорида в диметилформамиде и в N-метилпропионамиде. Сольволиз идет крайне медленно: константы скорости р-ции в обоих р-рителях близки между собой, несмотря на значительную разницу диэлектрич. констант р-рителей. Энергия активации для II 23 ± 1 *ккал* в N-метилпропионамиде и 22,1 ± 0,5 *ккал* в диметилформамиде. Для I в диметилформамиде энергия активации 25 ± 1 *ккал*. Полученные результаты не позволяют сделать определенный вывод о характере действия р-рителя о механизме реакции. Г. Балуева

11168. Механизм реакций отщепления. XVIII. Реакционная способность некоторых 2,3-норборнановых производных. Кристол, Хоггер. XIX. Реакция элиминирования и сольволитическая реакционная способность некоторых производных бицикло-[2,2,1]-гептана и бицикло-[2,2,2]-октана. Кристол, Арганбрайт (Mechanisms of elimination reactions. XVIII. Reactivities of some 2,3-norbornane derivatives. Cristol Stanley J., Hoegger Erhard F. XIX. Elimination and solvolytic reactivities in some bicyclo-[2,2,1]-heptane and bicyclo-[2,2,2]-octane derivatives. Cristol Stanley J., Arganbright Robert P.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 13, 3438—3441, 3441—3443 (англ.)

XVIII. При исследовании кинетики р-ции $C_5H_{11}ONa$ в $C_5H_{11}OH$ с производными норборнана получены следующие значения констант скорости р-ции при 110° (в *л·сек*$^{-1}$·*моль*$^{-1}$) и энергии активации (в *ккал·моль*$^{-1}$): *эндо-цис*-2,3-дихлорнорборнан (I), $2\cdot10^{-6}$, 31; *транс*-2,3-дихлорнорборнан (II), $1{,}7\cdot10^{-4}$, 32; *экзо*-2-*п*-толуолсульфо-*эндо*-3-хлорнорборнан (III), $1{,}2\cdot10^{2}$, 19. Большая реакционная способность II по сравнению с I, а также резкое ускорение р-ции *цис*-производных при введении сульфогруппы (высокая реакционная способность III) хорошо согласуются с предположением о протекании р-ции элиминирования через промежуточный карбанион.

XIX. С целью дальнейшего исследования механизма р-ции элиминирования и влияния стереохим. факторов измерена кинетика р-ции отщепления HCl при действии NaOH на *цис*-(IV) и транс-11-*п*-толуолсульфо-12-хлор-9,10-дигидро-9,10-этаноантрацен (V) в смеси эта-

$>C—C<$ (мостик SR⁺) *А* , $>C(SR)—C^{+}<$ *Б*

нол-диоксан (1 : 1). При 0° k (в *л. моль*$^{-1}$. *сек*$^{-1}$) и E (в *ккал. моль*$^{-1}$) равны: IV 2,65, 16,3; V, 0,920, 15,6. Высокая реакционная способность IV и V, обусловленная присутствием толуолсульфогруппы, и сравнительно малая стереоспецифичность р-ции согласуется с предложенным ранее механизмом р-ции элиминирования с образованием промежуточного карбаниона. Измерена также константа скорости сольволиза *экзо*-2-тиокрезокси-*эндо*-3-хлор-норборнана, *экзо*-2-тиокрезокси-*эндо*-3-хлор-5-норборнена и *цис*- и *транс*-11-*п*-тиокрезокси-12-хлор-9,10-дигидро-9,10-этаноантрацена. Для объяснения крайне малой скорости сольволиза высказано предположение об образовании на стадии, определяющей скорость, не сульфоний-иона (*А*), а простого иона карбония (*Б*). Сообщение XVII см. РЖХим, 1957, 40991. Г. Балуева

11169. Механизм образования окиси триметилена из 3-хлорпропилацетата. Дитмер, Хертлер, Виников (Mechanism of trimethylene oxide formation from 3-chloropropyl acetate. Dittmer Donald C., Hertler Walter R., Winicov Herbert), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 16, 4431—4435 (англ.)

С помощью тяжелого изотопа кислорода O^{18} изучен механизм р-ции образования окиси триметилена (I) из 3-хлорпропилацетата (II), идущей под действием конц. щелочей. Показано, что если исходный II содержал избыток O^{18} в карбониле, то образующийся I не содержит избытка O^{18}. Это исключает любой механизм образования I, в котором оба ацетатные атома кислорода равноценны. Подтверждением этого является также исключительное образование триметиленсуль-

фида (III) при действии щелочи на 3-хлорпропилтиолацетат (IV). Авторы считают, что первой стадией превращения II в I является образование аниона $O^{-}CH_2CH_2CH_2Cl$ (V), который, отщепляя Cl^-, превращается в I. Если анион V образуется быстро, как напр., при обработке 1,3-пропиленхлоргидрина (VI) щелочью, то выход I снижается за счет побочной межмолекулярной р-ции образования полимерного простого эфира. Подтверждением отсутствия специфич. влияния сложноэфирной группы в II на механизм образования I является то, что при обработке щелочью триметилсилил-3-хлорпропилового эфира (VII) выход I оказался приблизительно равным выходу I из II (41 и 38% соответственно). Другим возможным объяснением повышенных выходов I из II или VII является, по мнению авторов, одновременная атака OH^- на карбонильный кислород или Si и замыкание окисного цикла. Попытки получить I из 3-оксипропилацетата (VIII), хлорацетата (IX), трихлорацетата (X) и *n*-толуолсульфоната (XI) оказались безуспешны. Также не увенчались успехом попытки синтеза I из 3-хлорпропилтрифторацетата (XII) и 3-хлорпропилтрихлорацетата (XIII). Однако из 3-хлорпропилхлорацетата (XIV) и KOH получен I с выходом 24%. Обычный II, а также II, содержащий в карбониле избыток O^{18}, получен при действии H_2O или H_2O^{18} на хлоргидрат 3-хлорпропилиминоацетата. При действии горячего KOH на II получен I (выход 38%, т. кип. 47—48°, $n^{25}D$ 1,3906). Анализ O^{18} в I и II проводился масс-спектрометрич. методом. Обычным методом при кипячении бензольного р-ра VI и соответствующей к-ты с водоотделителем получены XIII (выход 69%, т. кип. 222—223°, $n^{25,4}D$ 1,4595) и XIV (т. кип. 69—70°/0,9 *мм*, $n^{20}D$ 1,4784). Из VI и CF_3COOH при кипячении в $CHCl_3$ получен XII (выход 82%), т. кип. 143,5—144,2°, $n^{25}D$ 1,3694, d_4^{20} 1,349). При действии триметилхлорсилана на VI в р-ре C_5H_5N получен VII (выход 56%, т. кип. 53°/17—20 *мм*, $n^{28,1}D$ 1,4148, $d_4^{28,7}$ 0,931), VIII получен тремя методами: а) из CH_3COCl и 1,3-триметиленгликоля (XV), б) из CH_3COOH и XV в $CHCl_3$ в присутствии H_2SO_4 и в) из CH_3COCl и XV в диоксане. По методу в) получен VIII с выходом 54%, т. кип. 105—115°/31 *мм*, $n^{24}D$ 1,4210. Аналогичным методом из $CHClCOCl$ и XV получен IX (выход 33,5%, т. кип. 95—112°/1,3—1,7 *мм*, $n^{23}D$ 1,4591), а из CCl_3COCl и XV получен X (т. кип. 98—115°/0,9—1,5 *мм*, $n^{25,5}D$ 1,4680). При действии XV на $CH_3C_6H_4SO_2Cl$ в C_5H_5N получен XI (выход 32%). IV, приготовленный из $CH_2{=}CH(CH_2Cl$ и CH_3COSH, добавлялся при 150—170° к KOH. При этом отгонялся III, который был высушен и вновь перегнан. III (выход 23,8%, т. кип. 94—94,5°, $n^{25}D$ 1,5027; диметилсульфонийиодид, т. пл. 97—98°).

Р. Кудрявцев

11170. Многочленные углеродные циклы. XIV. Трансаннулярное расщепление некоторых производных циклоалканов. Бломкуист, Тоссиг (Many-membered carbon rings. XIV. Transannular ring cleavage of certain cycloalkane derivatives. Blomquist A. T., Taussig Peter R.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 13, 3505—3508 (англ.)

Показано, что пиролиз (500±10°) циклононилацетата (I) приводит к смеси, состоящей на 30% из *цис*- и *транс*-циклононенов (*цис*-II, *транс*-II) и на 70% из нонадиена-1,8 (III). Строение III доказано гидрированием, озонированием и ИК-спектром, идентичным со спектром заведомого III. По аналогии диену, полученному (РЖХим, 1956, 19195) с небольшим выходом при пиролизе циклодецилацетата (IV), теперь приписано строение декадиена-1,9 (V), подтвержденное сравнением ИК-спектра со спектром заведомого образца. Найдено, что в продуктах пиролиза циклооктилацетата содержится 10% диена, ИК-спектр которого похож на спектры III и V. Сделан вывод, что разрыв кольца при пиролизе характерен для средних циклов, но преобладает только в случае 9-членного цикла. Смесь *цис*- и *транс*-II анализировалась с помощью ИК-спектров, причем показано, что в смеси содержится 90% *цис*-II и 5% *транс*-II. Исследован также пиролиз циклононил-S-метилксантата (VI) и найдено, что: а) образование III начинается с 400°; б) при 500° пиролизат содержит 50% III; в) с увеличением кол-ва III содержание *транс*-II в пиролизате падает. Пиролиз (500°) стереоизомерных II привел в случае *цис*-II к ~ 20% III и 80% неизмененного *цис*-II, в случае *транс*-II — к 85% III и 15% смеси *цис*- и *транс*-II (главным образом *цис*-II). С помощью изучения проекций мол. модели циклононана (приведена схема) найдено, что теоретически возможны три конформации I; CH_3COO-группа: а) квази-*Э*, б) квази-аксиальна (квази-*А*) и в) в промежуточном положении у $C_{(1)}$. Переходное состояние 1,2-элиминирования (расположение $H{-}C{-}C{-}O{-}C(CH_3){=}O$ в одной плоскости в виде цикла) легче всего возникает, когда CH_3COO-группа и соседний H-атом квази-*Э*. Такое переходное состояние ведет к *транс*-II. Авторы считают, что все возможные переходные состояния, ведущие к *цис*-II, достижимы труднее из пространственных соображений. Таким образом, главным первичным продуктом пиролиза I должен быть *транс*-II. Вышеприведенные эксперим. данные указывают на то, что III образуется в две стадии: а) образуется смесь *цис*- и *транс*-II (главным образом *транс*-II); б) II (главным образом *транс*-изомер) изомеризуется в III. Приведена возможная схема такой изомеризации, состоящая в трансаннулярном перемещении квази-*А* H-атома от $C_{(5)}$ к $C_{(1)}$ у двойной связи с конкурирующим перераспределением электронов. Показано, что для *транс*-II этот процесс должен осуществляться легче, так как квази-*А* H-атом у $C_{(5)}$ находится ближе к $C_{(1)}$ и не экранирован другими квази-*А* H-атомами. Другой возможный механизм образования III (непосредственно из I) предложен ранее (см. сообщение XIII, РЖХим, 1957, 7976). *Цис*-II получают гидрированием циклононина (катализатор Линдлара), выход 83%, $n^{25}D$ 1,4780. *Транс*-II, $n^{25}D$ 1,4782. III для сравнения получают пиролизом (500°) диацетата нонандиола-1,9, т. кип. 136—138°/740 *мм*, $n^{25}D$ 1,4250. V синтезируют пиролизом диацетата декандиола-1,10, т. кип. 162—163°/740 *мм*, $n^{25}D$ 1,4316. Из 36,7 *г* циклононанола получают VI, выход 72 *г* неочищ. маслообразного в-ва. Пиролиз I проведен как описано ранее для IV; общий выход олефинов 72—78%; пиролиз стереоизомерных II проведен так же. Пиролиз VI проведен при 120—130 и при 500°.

Н. Волькенау

11171. Аллильные перегруппировки в реакциях нуклеофильного замещения. Прево, Георгулис (Les processus de la transposition allylique dans les réactions de substitution nucléophile. Prévost Charles, Georgoulis C.), Bull. Soc. shim. France, 1957, 10, 1185—1198 (франц.)

Обзор. Подробно обсуждаются механизмы, предложенные для объяснения аллильных перегруппировок. Библ. 45 назв.

М. Б.

11172. Перегруппировка α,β-непредельных спиртов в насыщенные альдегиды и кетоны. Часть I. Приготовление α, β-ненасыщенных спиртов и диолов-1,2 и их прототропное превращение. Грин, Хиккинботтом (The rearrangement of αβ-unsaturated alcohols to saturated aldehydes and ketones. Part I. The preparation of αβ-unsaturated alcohols and 1:2-diols and their prototropic change. Green M. B., Hickinbottom W. J.), J. Chem. Soc., 1957, July, 3262—3270 (англ.)

Изучена изомеризация α, β-ненасыщ. спиртов (НС) под действием разб. H_2SO_4. На примере $CH_2{=}C(CH_3)$-

CH_3OH, превращенного в *изо*-C_3H_7CHO, разработаны условия проведения р-ции. Исследовано поведение 42 НС в стандартных условиях, а также их способность к прототропному превращению. Найдено, что у C_3H_5OH и его линейных гомологов прототропное превращение затруднено, у β-замещ. спиртов — протекает легко и практически количественно. Приведены для $RCH{=}CHCH_2OH$ R, продукт изомеризации и выход в %: H, C_2H_5CHO, ~ 0,5; CH_3, $CH_3COC_2H_5$, 0,5; *изо*-C_3H_7, $C_2H_5COC_3H_7$-*изо*, ~ 0,5; *трет*-C_4H_9, $C_2H_5COC_4H_9$-*трет*, ~ 0,5. Для $CH_2{=}CRCH_2OH$, дающих $CH_3CHRCHO$ (I), приведены R и выход I в %: CH_3, 91; C_2H_5, 90; C_3H_7, 92; *изо*-C_3H_7, 89; C_4H_9, 90; *трет*-C_4H_9, 88. Вторичные спирты $CH_2{=}CRCHR'OH$ (II) превращены в $CH_3CHRCOR'$ (III). Приведены R, R' и выход III в %: CH_3, CH_3, 92; CH_3, C_2H_5, 89; CH_3, C_3H_7, 90; CH_3, C_4H_9, 91; C_2H_5, C_2H_5, 87; C_2H_5, C_4H_9, 92; C_3H_7, C_2H_5, 91; (*изо*)-C_3H_7, C_2H_5, 90; (*трет*)-C_4H_9, C_2H_5, 86. У $RCH{=}CR'CH_2OH$ (IV), помимо прототропного превращения с образованием $RCH_2CHR'CHO$ (V), обнаружено и перемещение OH-группы с образованием R $COCHR'CH_3$ (VI). Приведены R, R', выходы V и VI в %: CH_3, CH_3, 25, 63; C_2H_5, CH_3, 15, 71; CH_3, C_2H_5, 36, 52; C_2H_5, C_2H_5, 26, 61; C_3H_7, C_2H_5, 19, 69. $RCH{=}CR'CHR''OH$ (VII) превращаются в $RCH_2CHR'COR''$, где R, R' и R'' соответственно: C_2H_5, CH_3, C_2H_5; C_3H_7, C_2H_5, C_3H_7; CH_3, CH_3, C_2H_5. Спирты $CH_3CH{=}CHCHC_2H_5OH$ и $CH_3CH{=}CHC_4H_9OH$ не дают кетонных продуктов. Следующие НС претерпевают дегидратацию с образованием диенов: $C(CH_3)_2{=}CRCHR'$-OH (VIII), $CR'R''{=}CRC(CH_3)_2OH$ (IX), $CH_2{=}CHC$-$(C_2H_5)_2OH$ и $CH_2{=}C(C_2H_5)C(C_2H_5)_2OH$. Приведены для VIII R и R': CH_3, H; CH_3, CH_3; H, CH_3; H, H; для IX — R, R' и R'': H, H, H; CH_3, H, H; CH_3, CH_3, CH_3; CH_3, CH_3, H; H, H, CH_3. Изучалось превращение гликолей в карбонильные соединения. Найдено, что из $HOCRR'CH_2OH$ (X) почти количественно образуются $CHRR'CHO$ (XI). Приведены R, R', выход XI в %: CH_3, CH_3, 92; C_2H_5, CH_3, 89; C_3H_7, CH_3, 91; *изо*-C_3H_7, CH_3, 88; C_4H_9, CH_3, 90; *трет*-C_4H_9, CH_3, 86; C_2H_5, C_2H_5, 91. Для $HOCR_2CHR'OH$ (XII), дающих CHR_2COR' (XIII), приведены R, R', выход XIII в %: CH_3, CH_3, 89; CH_3, C_3H_7, 88; CH_3, C_4H_9, 87; C_2H_5, CH_3, 90; CH_3, C_2H_5, 89. Для превращения НС 20 *г* спирта кипятили с 1000 *мл* 0,4 н. H_2SO_4 48 час. под N_2. Продукт высаживали NaCl, извлекали эфиром. В случае трудно растворимых спиртов применяли 0,4 н.H_2SO_4 в водн. диоксане (3 : 1). НС готовились из непредельных альдегидов (НА). Для получения $CH_2{=}CRCHO$ (XIV) 1,2 моля $(CH_3)_2NH \cdot HCl$, 1,2 моля 40%-ного р-ра CH_2O и 1 моль альдегида (A) перемешивали 24 часа при 70° и перегоняли с паром. Приведены для XIV R, выход в %, т. кип. в °C: *изо*-C_3H_7, 55, 106—108; C_4H_9, 78, 138—139; *трет*-C_4H_9, 69, 125—126. Для получения $RCH{=}CR'CHO$ (XV) 6 молей A или смесь 3 молей A и 3 молей A' прибавляли с 200 *мл* 1 н. NaOH. Смесь быстро выливали на лед и извлекали эфиром. Выход XV ($R = R' = C_2H_5$) 42%, т. кип. 52—53°/25 *мм*. Для получения IV соответствующий НА (1 моль) в сухом эфире прибавляли к р-ру $LiAlH_4$ (0,3 моля) в 300 *мл* сухого эфира. Реакционную смесь разлагали водой и 10%-ной H_2SO_4. Приведены R, R', выход в %, т. кип. в °C/*мм*: H, C_3H_7, 87, 151—152; H, (*изо*)-C_3H_7, 84, 146—147; H, C_4H_9, 88, 170—171; H, (*трет*)-C_4H_9, 78, 161—162; CH_3, C_2H_5, 87, 138—139; C_2H_5, C_2H_5, 82, 66—67/25; C_3H_7, C_2H_5, 89, 85—86/25. Для получения вторичных НС 0,8 моля НА в 250 *мл* эфира добавляли в течение часа к р-ру R' MgBr (1 *г-атом* Mg, 1 моль R'Br, 250 *мл* эфира) при 0°. Реакционную смесь перемешивали 3 часа при ~20°, выливали на лед, насыщали NH_4Cl. Приведены для II R, R', выход в %, т. кип. в °C/25 *мм*: H, *трет*-C_4H_9, 78, 51—52; CH_3, C_2H_5, 73, 134—135/760; CH_3, C_3H_7, 75, 153—154/760; CH_3, C_4H_9, 77, 77—78; C_2H_5, C_2H_5, 86, 64—65; C_2H_5, C_4H_9, 83, 91—92; C_3H_7, C_2H_5, 78, 83—84; *изо*-C_3H_7, C_2H_5, 73, 75—76; *трет*-C_4H_9, C_2H_5, 71, 81—82; для VII (приведены R, R', R'', выход в %, т. кип. в °C/25 *мм*): CH_3, CH_3, C_2H_5, 76, 66—67; C_2H_5, C_2H_5, C_2H_5, 75, 88—89; C_3H_7, C_2H_5, C_2H_5, C_3H_7, 78, 110—111. VIII приготовлены восстановлением соответствующих кетонов $LiAlH_4$: ?H, CH_3, 88, 58—59; CH_3, CH_3, 86, 65—66. Третичные НС готовили конденсацией соответствующих ненасыщ. эфиров с RMgBr. Для $(C_2H_5)_2C(OH)CH{=}CH_2$, $(C_2H_5)(CH_3)C(OH)C(CH_3){=}CH_2$, $(CH_3)_2C{=}C(CH_3)C(CH_3)_2OH$ указаны выход в % и т. кип. в °C/*мм*: 71, 124—125; 81, 41—42/25; 78, 56—57/25. Для приготовления $HOCRR'COOC_2H_5$ (XVI) 2 моля пиросульфита Na в 500 *мл* воды добавляли 15 мин. при 30—40° к смеси 3 молей альдегида или кетона, 3,2 моля NaCN, 400 *г* льда и 50 *мл* воды перемешивали 15 мин., охлаждали до 0°. Циангидрин декантировали, сушили, разбавляли 250 *мл* спирта и насыщали при 0° HCl. Приведены для XVI R, R', выход в %, т. кип. в °C/25 *мм*: CH_3, CH_3, 63, 48—50; CH_3, C_2H_5, 71, 68—70; CH_3, C_3H_7, 74, 80—82; CH_3, (*изо*)-C_3H_7, 73, 73—75; CH_3, C_4H_9,78, 91—93; CH_3, (*трет*)-C_4H_9, 66, 79—81; C_2H_5, C_2H_5, 80, 76—78. X получали гидрированием XVI при 200° и 350 *ат* над хромитом Cu. Приведены R, R', выход в %, т. кип. в °C/25 *мм*: CH_3, C_3H_7, 85, 96—98; CH_3, C_4H_9, 86, 107—108; CH_3, (*трет*)-C_4H_9, 75, 94—96; XIV готовились из XVI действием R'MgBr. *Изо*-$C_3H_7CH(OH)$-$CH(OH)CH_3$ и $C_3H_7CH(C_2H_5)CHONCH_2OH$ получены из соответствующих олефинов действием H_2O_2 и OsO_4. Приведены выход в % и т. кип. в °C/25 *мм*: —, 92—93; 40, 116—117. Даны т. пл. семикарбазонов (СК) XI: CH_3, C_4H_9, 92—93; CH_3, *трет*-C_4H_9, 118—119; C_2H_5, C_3H_7, 88—89; C_2H_5, C_4H_9, 81—82. Для СК $CH(CH_3)RCOC_2H_5$ приведены R и т. пл. в °C: *изо*-C_3H_7, 108—109; C_4H_9, 85—86; *трет*-C_4H_9, 99—100; СК $CH(C_2H_5)(C_4H_9)COC_3H_7$ имеет т. пл. 91—92°.

К. Вацуро

11173. Об алкилуглекислых солях. III. Применение меченых атомов (изотопа углерода C^{14}) при изучении механизма термического разложения алкилуглекислых солей. Куров В. И., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 7, 1754—1755

Показано, что при термич. разложении (~ 300°) $C_2H_5OC^{14}OONa$ (I) и $CH_3OC^{14}OONa$ (II) выделяется $C^{14}O$, образующаяся, следовательно, из углерода карбонатной группы. I и II получены при пропускании $C^{14}O_2$ через C_2H_5ONa или CH_3ONa соответственно. Предыдущее сообщение см. Ж. общ. химии, 1951, 21, 490, 1637.

Р. Кудрявцев

11174. К вопросу о механизме арбузовской перегруппировки. III. Взаимодействие нитрила и метилового эфира α,β-дибром- и α,β-дихлорпропионовой кислоты с фосфитами. Абрамов В. С., Ильина Н. А., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 7, 2014—2019

Подтвержден двустадийный механизм арбузовской перегруппировки на примерах взаимодействия $(C_2H_5O)_3P$ (I) или $(C_4H_9O)_3P$ (II) с в-вами, содержащими подвижные атомы галоидов, XCH_2CHXR (IIIа—в) (**а** X = Cl, R = CN; **б** X = Br, R = CN; **в** X = Br, R = = $COOCH_3$). Образование продуктов присоединения (ПП) установлено по изменению физ. констант ($n^{20}D$ и d_4^{20}) смеси реагентов при ~20° в течение 3—4 дней. $ClCH_2CHClCOOCH_3$ при ~20 и 60° не реагирует с I — II. В случае III (R = CN) образование ПП происходит очень быстро, иногда взрывоопасно. При нагревании ПП до 80—140° почти количественно отщепляется C_2H_5X или C_4H_9X; в случае ПП IIIв и II выделено также немного $CH_2{=}CHCOOCH_3$, что объясняется отщеплением Br_2 от IIIв при действии II. Так как из остатка после отгонки C_2H_5X или C_4H_9X не удалось выделить образовавшиеся эфиры фосфиновых к-т, они были обработаны спирт. р-ром KOH для отщепления HX; в случае нитрилов, полученных р-цией с I, при этом происходит также превращение CN-группы в группу $COOC_2H_5$. Полу-

чены следующие $(R'O)_2P(O)CR{=}CH_2$ (перечисляются исходный III, R, R', выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): **IIIа**, $COOC_2H_5$, C_2H_5 44,2, 99—100/17, 1,4114, 1,0684; **IIIб**, $COOC_2H_5$, C_2H_5, 21, 102—103/19, 1,4112, 1,0725; **IIIа**, CN, C_4H_9, 30, 136—138/15, 1,4205, 1,0006; **IIIб**, CN, C_4H_9, 23, 135—138/15, 1,4208, 1,0018; **IIIв**, $COOCH_3$, C_2H_5, 16,9, 66—68/5, 1,4130, 1,0955; **IIIв**, $COOCH_3$, C_4H_9, 20,7, 125—126/5, 1,4205, 1,0143. Сообщение II см. РЖХим, 1956, 50624. Я. Комиссаров

11175. К вопросу о механизме арбузовской перегруппировки. IV. Взаимодействие α,β-дибромэтилалкиловых эфиров с триизопропилфосфитом. А б р а м о в В. С., Б о л ь ш а к о в а А. И., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 2, 441—444

В развитие предыдущих работ исследована р-ция $(изо\text{-}C_3H_7O)_3P$ с $CH_2BrCHBrOCH_3$, $CH_2BrCHBrOC_2H_5$, $CH_2BrCHBrOC_4H_9$ и $CH_2BrCHBrCOOCH_3$ при ~ 20°. При проведении р-ции при 120—150° происходило осмоление. Конец р-ции определялся по достижении постоянства $n^{20}D$, d_4^{20} (поверхностное натяжение). Выделены промежуточные продукты присоединения $(изо\text{-}C_3H_7O)_3\text{-}P(Br)CH(R)CH_2Br$ (I), где $R = OCH_3$, OC_2H_5, OC_4H_9, $COOCH_3$, в виде неперегоняющихся жидкостей, для которых удовлетворительно совпадают найденные и вычисленные значения MR_D и парахора. При термич. разложении I при т-ре 110—160° выделены $(изо\text{-}C_3H_7O)_2P(O)CH(OR)CH_2Br$ (II). Приводятся для II R, выход в %, т. кип. °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}, σ^{20}: CH_3, 74,9, 128—129/4, 1,4505, 1,2653, 30,12; C_2H_5, 75,1, 129—131/4, 1,4476, 1,2295, 26,67; C_4H_9, 50,8, 143—144/3, 1,4497, 1,1809, 21,35. При разложении I в случае $R = COOCH_3$ выделить II не удалось. От II спирт. р-ром КОН отщепляют HBr и получают $(изо\text{-}C_3H_7O)_3P(O)C(R){=}CH_2$ (III). Приводятся для III R, выход в %, т. кип. °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}, σ^{20}: OCH_3, 63,4, 105—106/3, 1,4375, 1,0657, 31,04; OC_2H_5, 76,0, 110—112/4, 1,4340, 1,0219, 28,11; OC_4H_9, 52,0, 128—129/4, 1,4366, 0,9903, 27,25; $COOCH_3$, 25,0, 95—97/11, 1,4060, 1,0170, 23,71. Осуществить полимеризацию III в присутствии перекисей, диазоаминобензола и $ZnCl_2$ не удалось. Полученные данные дают возможность предположить, что р-ция арбузовской перегруппировки проходит в две раздельные самостоятельные стадии (ср. Пудовик, Докл. АН СССР, 1952, 84, 519). К. В.

11176. Кинетические исследования распада некоторых ароматических фосфиновых кислот в кислой среде. В и у, Р у м п ф (Recherches cinétiques sur la décomposition de quelques acides phosphoniques aromatiques, en milieu acide. V i o u t André, m-me, R u m p f P a u l), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 6, 768—772 (франц.)

Для уточнения механизма разрыва связи С—Р в ароматич. фосфиновых к-тах, $RPO(OH)_2$ (I), изучена кинетика распада *о*- и *n*-метоксифенилфосфиновой к-ты (**Iа** и **Iб**), 1,3-диметоксифенил-4-фосфиновой (**Iв**) и 1,3-диметокси-6-хлорфенил-4-фосфиновой к-ты (**Iг**) в смеси вода-H_2SO_4 при различной конц-ии последней (от 8,6 до 60%). По мере возрастания конц-ии H_2SO_4 скорость распада I проходит через максимум, положение которого по шкале кислотности Хамметта зависит от строения I. Влияние т-ры изучалось для **Iа** и **Iб** при конц-ии H_2SO_4 26,8%, для **Iв** и **Iг** — при 8,6%. В этих условиях получены следующие кажущиеся значения энергии активации (*E* в *ккал*) и предэкспоненциального фактора ($\lg PZ$ в $сек^{-1}$): **Iа**, 25,0, 10,6; **Iб**, 23,6, 9,1; **Iв**, 19,7, 8,7; **Iг**, 21,8, 9,2. Близость значений *E* для **Iа** и **Iб** указывает на незначительную роль пространственных затруднений в этой р-ции. Наличие второй CH_3O-группы в R резко снижает величину *E*, облегчая тем самым распад **Iв**, однако если при этом в R ввести также галоид, молекула к-ты стабилизируется. Рассмотрена зависимость скорости р-ции от степени кислотности среды; при этом авторы принимают, что первой стадией р-ции является обратимое присоединение протона к молекуле I. Образовавшийся промежуточный катион далее необратимо воздействует с OH^-, давая конечные продукты р-ции. Для синтеза **Iв** 170 *г* PCl_3, 69 *г* 1,3-диметоксибензола и 29 *г* $FeCl_3$ кипятили 10 час., получив с выходом 27% соответствующий дихлорфосфин (II), т. кип. 175—180°/12—15 *мм*, т. пл. 147°. Через р-р 2 *г* II в 20 *мл* сухого CCl_4 при перемешивании и охлаждении пропускали медленный ток Cl_2; после полного перехода II в $1,3\text{-}(CH_3O)_2C_6H_3PPCl_4$ (контроль по весу) окисляли током SO_2 в оксихлорфосфин, удаляли избыток SO_2 воздухом. После удаления р-рителя и обработки осадка 6 н. HCl, а затем CH_3OH, выделена **Iв**, выход 22%, т. пл. 173°, и определены константы ионизации: pK_1 (испр.) 2,0, pK_2 8,05. Если кристаллич. осадок, образовавшийся в предыдущем синтезе на последней стадии (при удалении бóльшей части р-рителя), обработать водой при кипячении (несколько минут), то образуется **Iг**, т. пл. 188—191° (к-та содержит 1 молекулу воды), pK_1 (испр.) 1,6, pK_2 7,78. Г. Балуева

11177. Перегруппировка Ортона. Часть III. Доказательства механизма реакции, полученные при изучении кинетики перегруппировки орто-замещенных N-бромацетанилидов. Д ь ю а р, С к о т т (The orton rearrangement. Part III. Evidence for the mechanism derived from kinetic studies of *o*-substituted N-bromoacetanilides. D e w a r M. J. S., S c o t t J. M. W.), J. Chem. Soc., 1957, June, 2676—2681 (англ.)

Исследована кинетика перегруппировки N-бром-2-фтор (I)-, -2-хлор- (II), -2-фенил- (III), -2-метил- (IV), -2-бром- (V), -2,6-диметилацетанилидов в р-ре хлорбензола (VI), содержащего 0,2—0,4 *M* CCl_3COOH в интервале 20—45°. Уменьшение конц-ии бромамида (БА) подчиняется ур-нию первого порядка, константа скорости р-ции несколько возрастает при уменьшении начальной конц-ии БА. Значения параметров ур-ния Аррениуса (*E ккал/моль*, $\lg PZ$) составляют: I 13,9 и 5,7; II 14,7 и 6,3; III 14,9 и 6,6; IV 16,6 и 7,1; V 17,8 и 7,2. В случае N-бром-2-нитро- (VII) и -2,4,6-трихлорацетанилида (VIII) перегруппировка не имеет места, наблюдается лишь бромирование VI, скорость которого подчиняется ур-нию первого порядка, *E* и $\lg PZ$ для VII равны 15,5 *ккал/моль* и 6,4. В случае II, III, VIII и в р-рах, содержащих повышенные конц-ии I, наблюдается промежуточное образование плохо растворимого в воде и в силу этого медленно реагирующего с водн. р-ром йода бромирующего агента, который, по мнению авторов, представляет собой трихлорацетилгипобромид (IX). Это находится в согласии с предполагаемым двустадийным механизмом р-ции (Israel, Soper, Tuck, J. Chem. Soc., 1945, 547), по которому в первой стадии при взаимодействии БА с к-той образуется IX, бромирующий ацетанилид во второй стадии. Накопление IX в случае II, III и VIII объясняется тем, что объемные группы C_6H_5 и Cl в орто-положении ускоряют первую стадию, в результате которой уменьшается стерич. отталкивание между заместителем и атомами, связанными с амидогруппой. Вторая стадия замедляется этими заместителями из-за сопряжения с $NHCOCH_3$-группой. Атом F менее эффективен из-за меньших размеров, а Br из-за меньшей положительности по сравнению с Cl. Непосредственное бромирование VI без промежуточного образования IX в случае VII объясняется действием NO_2-группы в орто-положении, сильно повышающей электрофильность Br. На основании полученных данных и незначительного влияния диэлектрич. константы р-рителя на скорость перегруппировки (Bell, J. Chem. Soc., 1936, 1154) сделан вывод о том, что первая стадия р-ции протекает без участия ионов через циклич. переходное состояние X.

CH_3COO H — O — C — CH_3 CH_3 — C = O — H
C_6H_5—N— X ··· O   X C_6H_5— N — X ··· O — C_6H_5 XI

В случае катализа р-ции фенолами предполагается возможным аналогичный цикл с участием 2 молекул фенола вместо 1 молекулы карбоновой к-ты, либо переходное состояние (XI). Часть II см. РЖХим, 1957, 74383. И. Моисеев

11178. **Кинетика и механизм диазотирования. XI. Кинетика диазотирования в растворах нитрита. Краткое сообщение. Шмид, Вопман** (Kinetik und Mechanismus der Diazotierung. XI. Kinetik der Diazotierung in Nitritlösungen. (Kurze Mitt.). Schmid H., Woppmann A.), Monatsh. Chem., 1957, 88, № 3, 411—414 (нем.)

В дополнение к ранее предложенной схеме диазотирования анилина (РЖХим, 1955, 28500) рассматривается случай, когда в р-циях $HNO_2 + H^+ \underset{k_3'}{\overset{k_3}{\rightleftarrows}} H_2O \cdot NO^+$ и $H_2O \cdot NO^+ + NO_2^- \xrightarrow{k_4} N_2O_3 + H_2O$ скорости $v_{3'}$ и v_4 могут иметь близкие значения. Для скорости диазотирования в слабокислой среде получено выражение: $v = k_3K_2 \times [HNO_2]^2/(k_3'/k_4 + f^2[NO_2^-])$, где K_2 — константа диссоциации HNO_2, f — коэф. активности однозарядного иона. Из ранее полученных эксперим. данных (Monatsh, Chem., 1952, 83, 346) найдено значение k_3, которое находится в согласии с данными других авторов (РЖХим, 1954, 35738). Сообщение X см. РЖХим, 1957, 30025. А. Савицкий

11179. **Реакция окиси азота с димером нитрозоциклогексана. Донарума, Кармоди** (Reaction of nitric oxide with nitrosocyclohexane dimer. Donaruma L. G., Carmody D. J.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 6, 635—639 (англ.)

Исследована кинетика р-ции нитрозоциклогексана (I) с окисью азота (II) в р-ре циклогексана (III) в интервале 25—51°. Главными продуктами р-ции при 25° являются циклогексилнитрат и нитроциклогексан. Образование нитрита и карбонильных соединений начинается через 2 часа после начала р-ции, что обязано побочным р-циям с участием образующейся в системе двуокиси азота. Скорость р-ции не зависит от давления II в пределах 0,5—6 *ат*. Значения $\Delta H_{акт}$ и $\Delta S_{акт}$ составляют 47 *ккал/моль* и +77 энтр. ед. При растворении II в р-ре I в III наблюдается повышение т-ры, при этом в ИК-спектре р-ра наблюдается изменение и расширение линии NO-группы I (8,28 μ), появление новой линии

R—N^+(—O—N(—O^-)—O—)N   IV

при 5,5 μ и отвечающих образованию продуктов р-ции линий группы $—NO_2$ и $—NO_3$ (6,10 и 6,44 μ). С течением времени интенсивность модифицированной линии при 8,28 μ и линии при 5,5 μ уменьшается, а линий групп NO_2 и NO_3 увеличивается. После промывки р-ра водой спектр при 8,28 μ становится таким же, как до взаимодействия I с II, линия при 5,5 μ исчезает, а линии $—NO_2$ и $—NO_3$ не изменяют своей интенсивности. Полученные данные с учетом слабой растворимости II в III, а также отсутствие линии II в р-ре I и II в III объясняются образованием комплекса (IV), превращение которого в нитрат циклогексилдиазония (V) является лимитирующей стадией р-ции. Нулевой порядок по II объясняется тем, что равновесие I + + 2II ⇄ IV устанавливается быстро и сильно сдвинуто в сторону IV. Превращение IV → V сопровождается ослаблением сил, обусловливающих циклич. строение IV, благодаря чему структура переходного состояния менее компактна, чем IV. Этим объясняется, по мнению авторов, повышенное значение ΔS^* р-ции. На основании отсутствия поглощения в области 4,3—4,7 μ, характерной для солей диазония, сделан вывод о том, что V быстро распадается с образованием конечных продуктов реакции. И. Моисеев

11180. **Механизм нитрования гуанидина. II. Тетраэтилнитрогуанидин. Керквуд, Райт** (Mechanism of guanidine nitration. II. Tetraethylnitroguanidine. Kirkwood M. W., Wright George F.), Canad. J. Chem., 1957, 35, № 6, 527—540 (англ.)

С целью установления механизма нитрования гуанидина (I), где предполагалось нитрование иминной группы (см. сообщение I, Can. J. Chem., 1952, 30, 62), было изучено нитрование *симм*-тетраэтилгуанидина (II), не содержащего других атомов водорода, кроме иминного. Нитрование II успешно проходит с 61% выходом *симм*-тетраэтилнитрогуанидина (III), т. пл. 37,3—38° (из этилацетата), при применении смеси HNO_3 и H_2SO_4, но не идет в смеси HNO_3 и $(CH_3CO)_2O$. Подобие абсорбционного максимума (268 *mμ*) и дипольного момента (7,64 *D*), определенного для III и нитрогуанидина (IV) (РЖХим, 1954, 34074), позволяет заключить, что IV содержит нитрогруппу у иминного азота. По сравнению с I нитрование II проходит с меньшей скоростью, что авторы объясняют бо́льшей основностью II. Сравнительная основность их была определена на основании криоскопич. изучения в H_2SO_4 (I i = 2,4; II i = 3,0). Приводятся криоскопич. данные для бензойной к-ты, тринитротолуола, диметилсульфона, бисульфата триметил-*n*-толиламмония. Установлено, что нитрование II так же, как и I, является обратимым процессом, так, напр., при растворении II в H_2SO_4 образуются продукты денитрования (в 96,6% H_2SO_4 — 12,6%; в 95% H_2SO_4 — 1,7% за 60 мин.). Обратимая р-ция денитрования III сопровождается необратимым разложением его на N_2O и тетраэтилмочевину (V), протекающим с бо́льшей скоростью в более конц. к-те. Необратимое разложение не зависит от избытка HNO_3, но замедляется при добавлении $NaHSO_4$ (VI). На основании проведенного исследования авторы предлагают схему р-ции нитрования, в которой предполагают образование промежуточной соли VII, конц-ия которой не зависит от кол-ва HNO_3, но уменьшается при добавке VI:

$$II + ON^+O \rightleftarrows [\{(C_2H_5)_2N\}_2C = NHNO_2]^+ \xrightarrow{-N_2O} [\{(C_2H_5)_2N\}_2C = OH]^+ \xrightarrow{-H^+} V; \; VII \underset{+H^+}{\overset{-H^+}{\rightleftarrows}} III.$$

Е. Быкова

11181. **Сульфохлорирование метана газообразным сернистым ангидридом и хлором. Грязнов Г. В., Топчиев А. В., Цигуро Г. М.**, Докл. АН СССР, 1957, 113, № 3, 598—600

Изучено сульфохлорирование метана в газовой фазе смесью Cl_2 и SO_2 под действием УФ-облучения и рентгеновских лучей. Квантовый выход метансульфиновой к-ты не превышал 0,006. Проведение р-ции в поле высокочастотного разряда привело к образованию до 2—3% (на метан) хлорангидрида метансульфокислоты (время р-ции 0,8—4,4 мин.). Из полученных данных делается вывод о возможности двух механизмов р-ции сульфохлорирования насыщ. алифатич. углеводородов: а) фотохим., протекающее через стадию образования сульфиновой к-ты с последующим ее окислением хлором в хлорангидрид сульфокислоты; б) сульфохлорирование в поле электроразряда, идущее через радикалы по цепной схеме. В. Антоновский

11182. **Арилирование ароматических соединений при реакции Меервейна. Изучение ориентации для доказательства наличия арильных радикалов. Диккерман, Вейсс** (Arylation of aromatic compounds by the Meerwein reaction. Evidence for aryl radicals from orientation studies. Dickerman Carlton S., Weiss Karl), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 9, 1070—1073 (англ.)

Изучен состав продуктов n-нитрофенилирования нитробензола (I), фенилирования хлорбензола (II) и 2,4-дихлорфенилирования C_6H_6 в условиях р-ции Меервейна. Показано, что распределение изомеров совпадает с составом продуктов, полученных при арилировании I радикалами, образующимися при распаде n-нитробензоилперекиси и арилировании II по р-ции Гомберга — Бахмана. Состав изомеров, полученных при р-ции Гомберга — Бахмана с I, отличен от полученного при р-ции Меервейна. Найдено, что при 2,4-дихлорфенилировании I по р-ции Меервейна выход 2,4-дихлорбифенила пропорционален конц-ии I и обратно пропорционален конц-ии $CuCl_2$. Полученные результаты оцениваются как доказательства радикального протекания р-ции Меервейна. В. Антоновский

11183. Перекись 4-метокси-3′,5′-динитробензоила. **Лефлер, Петропулос** (4-methoxy-3′5′-dinitrobenzoyl peroxide. Leffler John E., Petropoulos Constantine C.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 12, 3068—3071 (англ.)

Скорость разложения (СР) 4-метокси-3′5′-динитробензоилперекиси (I) в C_6H_6 (II) при 51° в 23 раза больше, чем СР перекиси бензоила (Nozaki K., Bartlett P. D., J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 1686). Распад I в р-ре II не инициирует полимеризацию стирола. В нитробензоле (III) СР I в 94 раза выше, чем СР в р-ре II. 1,3,5-тринитробензол (IV), сильный ингибитор цепных радикальных р-ций, ускоряет разложение I. СР I возрастает в присутствии CH_3COOH, CCl_3COOH, $CHCl_2COOH$, $CH_2ClCOOH$ в II. Значение константы скорости катализируемой р-ции (k_a) возрастает с увеличением константы диссоциации к-ты, подчиняясь ур-нию Бренстеда. Предполагается, что I в р-ре II даже в отсутствие катализаторов разлагается, по крайней мере, частично по ионному механизму через инверсию ионной пары и промежуточное образование продукта 4-$CH_3OC_6H_4OCOOCOC_6H_3(NO_2)_2$-3,5 (V). Бóльшая эффективность CH_3COOH в р-ре III по сравнению с р-ром в II свидетельствует, по мнению авторов, о том, что в переходном состоянии катализируемой р-ции разделение зарядов больше, чем в некатализируемой р-ции. В случае пикриновой к-ты (VI) значение k_a меньше, чем ожидаемое по ур-нию Бренстеда. Предполагается, что в случае IV и VI ускорение р-ции обязано образованию π-комплекса между I и молекулами IV или VI. Сравнением с литературными данными установлено, что I менее чувствительна к катализу к-тами, чем фенилацетилперекись и 4-метокси-4′-нитробензоилперекись. Кол-во образующейся при разложении I анисовой к-ты (VII) и ее эфира уменьшается при переходе от р-ров II к III и к ацетону (VIII) или при прибавлении к-т к р-ру II. Суммарный выход свободной 3,5-динитробензойной к-ты (IX) и фенил-3,5-динитробензоата (X) во всех случаях превышает выход VII и эфира VII, несколько снижаясь при переходе от р-ров II к III и к VIII. Образование V как промежуточного продукта р-ции подтверждается образованием X и выделением углекислоты при перекристаллизации продукта, полученного при проведении р-ции в р-ре VIII и в р-ре II в присутствии VI. При обработке этанолом продуктов р-ции I в р-ре III получен этил-3,5-динитробензоат. Продукты, полученные при р-ции I в тионилхлориде, содержат в-во с переменной т. пл. от 137 до 149°, поглощающее при 1830 $см^{-1}$. При перекристаллизации этого в-ва получен лишь X, при нагревании в CH_3OH получено 70% CO_2 от теоретич. кол-ва в расчете на V, при омылении получено 94% n-метоксифенола. При попытке синтеза V из анизилхлорформиата и Na- или Ag-соли IX получен лишь X. I, т. пл. 97° (разл.; из метанола-хлф.), получен при прибавлении по каплям р-ра 3,5-динитробензоилхлорида в сухом этаноле к нейтрализованному твердой CO_2 водн. р-ру перанизата натрия, полученного при р-ции $NaOC_2H_5$ с перекисью анизоила в среде абс. этанола и $CHCl_3$. И. Моисеев

11184. К дискуссии о номенклатуре органических соединений. **Квет** (K diskusi o názvosloví organických sloučenin. Květ Radan), Chem. zvesti, 1957, 11, № 8, 511—512 (чешск.)
К РЖХим, 1957, 71504.

11185 Д. Кислотно-основные свойства арилкарбинолов. Гинзбург О. Ф. Автореф. дисс. докт. хим. н., Ленингр. технол. ин-т им. Ленсовета, Л., 1957

См. также: Строение органич. соед. 10307, 10308, 10310, 10415. Реакционная способность 10664, 10665. Механизмы и кинетика р-ций. **см. раздел** *Кинетика* **и рефераты** 10516, 10645, 11195, 11223, 11226, 11252, 11257, 11260, 12655

СИНТЕТИЧЕСКАЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Редакторы *М. А. Атабекова, Н. С. Вульфсон, Б. М. Дубинин, В. А. Загоревский, Я. Ф. Комиссаров, Г. Я. Кондратьева, Л. А. Хейфц*

11186. Реакция гомолитической теломеризации. **Фрейдлина Р. Х., Васильева Е. И.,** Хим. наука и пром-сть, 1957, 2, № 1, 2—12

Обзор р-ций гомолитич. теломеризации непредельных соединений, механизмов возникновения, роста и обрыва цепи и примеры применения теломеров в практике. Библ. 117 назв. Т. Макарова

11187. О термической устойчивости комплексов мочевины с органическими веществами. **Кричевский И. Р., Ефремова Г. Д., Леонтьева Г. Г.,** Докл. АН СССР, 1957, 113, № 4, 817—819

Показано, что комплексы мочевины (I) с синтетич. церезинами различных марок устойчивы до 141°. Исходя из этого, авторы считают необоснованным распространенное в литературе мнение, согласно которому комплексы I с органич. соединениями не могут существовать выше 132,7° (т-ра плавления I). В. Шмидт

11188. Строение и поглощение света. Сообщение VIII. Получение и спектры поглощения диметилполиенов. **Больман, Манхардт** (Konstitution und Lichtabsorption. VIII. Mitteil. Darstellung und Lichtabsorption von Dimethyl-polyenen. Bohlmann Ferdinand, Mannhardt Heinz-Jürgen), Chem. Ber., 1956, 89, № 5, 1307—1315 (нем.)

Синтезированы алифатич. полиены с *транс*-конфигурацией, содержащие 8, 9 и 10 сопряженных двойных связей — октадекаоктаен-2,4,6,8,10,12,14,16 (I), эйкозанонаен-2,4,6,8,10,12,14,16,18 (II), докозадекаен-2,4,6,8,10,12,14,16,18,20 (III) и дотриаконтадекаен-7,9,11,13,15,17,19,21,23,25 (IV) и изучены УФ-спектры поглощения р-ров их в бензоле в области ~ 300—500 $m\mu$. Конечная стадия синтеза заключается в восстановлении тройных связей до двойных в октадекагексаен-2,4,6,12,14,16-диине-8,10 (V), эйкозаоктаен-2,4,6,8,12,14,16,18-ине-10 (VI), докозаоктаен-2,4,6,8,14,16,18,20-диине-10,12 (VII) и дотриаконтаоктаен - 7,8,11,13,19,21,23,25 - диине - 15,17 (VIII), причем образуются *цис*-изомеры I — IV, которые далее превращают в *транс*-формы нагреванием с J_2. Для УФ-спектров р-ров V, VI и VII характерно наличие двух близких максимумов соответственно 306,5 и 293,5; 313,5 и 301,5; 342 и 326 $m\mu$. Расстояние между длинноволновыми полосами в УФ-спектрах V и VII составляет 2000 $см^{-1}$, что характерно для полиенов. В УФ-спектрах I и II наблюдается структура

характерная для полиенов, с расстояниями между полосами 1450 и 1500 *см*$^{-1}$. Судя по положению максимумов, соединения, ранее описанные (см. сообщение VII, РЖХим, 1957, 70897), не являются сполна *транс*-формами, а содержат *цис*-группировки. Из сравнения максимумов в спектрах алифатич. полиенов и полиенов из ряда каротиноидов видно, что у соединений с одинаковым числом сопряженных связей значения максимумов весьма близки. Однако установление точной зависимости затруднено тем, что на положение максимумов влияет также природа р-рителя. К 47 *г* $CH_2{=}CHCH(OH)C{\equiv}CCH(OH)CH{=}CH_2$ (из $BrMgC{\equiv}{\equiv}CMgBr$ и $CH_2{=}CHCHO$) в 100 *мл* абс. эфира, добавляли 0,5 *мл* пиридина и 33 *мл* PBr_3 (за 30 мин.), нагревали 30 мин. при 50°, выливали на лед, эфирную вытяжку упаривали, остаток растворяли в лед. CH_3COOH, нагревали 2 часа с избытком безводн. CH_3COOK, разлагали водой и извлекали эфиром диацетат октадиен-2,6-ин-4-диола-1,8, выход 24 *г*, т. кип. 106—120°/0,001 *мм*, который омылили в свободный диол (IX), т. пл. 80—80,5° (из эф.-петр. эф.). 1,7 *г* **IX** в 300 *мл* ацетона-эфира (1 : 1) встряхивали 4 часа с 25 *г* $MnO_2 \cdot H_2O$, выделили октадиен-2,6-ин-4-диаль-1,8 (X) (850 *мг*), т. пл. 130° (из бзл., с последующей возгонкой при 80—90°/1 *мм*). Р-цией 79 *г* $(C_6H_5)_3P$ (**XI**) в 100 *мл* C_6H_6 с 37 *г* $CH_3CH{=}CHCH_2Br$ (48 час.) получен бромистый кротилтрифенилфосфоний (**XII**), выход 83,5%, т. пл. 245°. Аналогично из **XI** и бромистого гексадиен-2,4-ила получали бромистый гексадиен-2,4-илтрифенилфосфоний (**XIII**), **выход 90%, т. пл. 151°.** 5 *г* **XII** в 30 *мл* абс. эфира перемешивали 30 мин. с 7,6 *мл* 1,3 н. р-ра C_4H_9Li, добавляли 800 *мг* декадиен-2,8-диин-4,6-диаля-1,10 (**XIV**) в 20 *мл* тетрагидрофурана (**XV**), через 30 мин. р-р декантировали, встряхивали с разб. HCl и водой, выделяли **V**, т. разл. 140° (из эф.). 132 *мг* **V** в 70 *мл* C_6H_6 гидрировали в присутствии 50 *мг* Pb-Pt/$CaCO_3$ до поглощения 2,2 моля H_2, фильтрат нагревали (100°, 30 мин.) с небольшим кол-вом J_2: выпал труднорастворимый сполна *транс*-I. Аналогично **V**, из 6 *г* **XIII** в 30 *мл* эфира и 7 *мл* 1,3 н. р-ра C_4H_9Li с последующим добавлением 575 *мг* **X** в 20 *мл* **XV** получили 600 *мг* **VI**, т. пл. 144° (разл.; из бзл.-CH_3OH). Гидрированием 430 *мг* **VI** в 300 *мл* C_6H_6 с 1,1 *г* Pb-Pt/$CaCO_3$ до поглощения 1,1 моля H_2 получили 10-*цис*-II, который при нагревании с J_2 (30 мин.) в C_6H_6 превратился в сполна *транс*-II. Подобно **V**, из 5 *г* **XIII** в 30 *мл* абс. эфира и 8,5 *мл* 1,3 н. р-ра C_4H_9Li с последующим добавлением 800 *мг* **XIV** в 20 *мл* **XV** получили 850 *мг* **VII**, т. пл. 175—180° (разл. из C_6H_6-CH_3OH). При гидрировании 140 *мг* **VII** в 100 *мл* C_6H_6 с 500 *мг* Pb-Pt/$CaCO_3$ до поглощения 2,2 моля H_2 образовался 10,12-*цис-цис*-**III**, из которого нагреванием с J_2 в C_6H_6 (15 мин.) получили сполна *транс*-**III**, из-за плохой растворимости снять его спектр не удалось; при длительном нагревании в C_6H_6 он частично превращается в более растворимое *цис*-соединение. 0,5 моля 1-метоксибутен-1-ина-3 ввели в р-цию с C_2H_5MgBr (из 12 *г* Mg), в **XV**, оставили на 12 час., добавили 55 *г* энантола в эфире, нагревали 30 мин. при 50°; продукт р-ции, т. кип. 110°/0,5, гидрировали над 4%-ным Pd/C, отравленным хинолином, до поглощения 1 моля H_2, к фильтрату добавляли 200 *мл* CH_3OH и 20 *мл* 10%-ной H_2SO_4, через 12 час. извлекали эфиром ундекадиен-2,4-аль-I (**XVI**), т. кип. 90—95°/0,5 *мм*; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 128° (из CH_3OH). 7 *г* **XVI** восстановили действием 1 *г* $LiAlH_4$ в 50 *мл* эфира и получили 6 *г* ундекадиен-2,4-ола, т. кип. 85—95°/0,05 *мм*, который превратили в бромид (**XVII**) действием избытка PBr_3 в присутствии 0,1 *мл* пиридина. Сухой эфирный р-р **XVII** смешали с 10 *г* **XI** в 50 *мл* эфира и оставили на 12 час.; 5 *г* полученной фосфониевой соли встряхивали с 10 ммолями C_4H_9Li в 100 *мл* эфира, добавили 0,5 *г* **XIV** в 20 *мл* **XV**, выделили 130 *мг* **VIII**, т. пл. 90° (из C_6H_6-CH_3OH), его растворили в 50 *мл* C_6H_6 и гидрировали с 300 *мг* Pb-Pt/$CaCO_3$ до поглощения 2 молей H_2, фильтрат нагревали 15 мин. с J_2, выпал сполна *транс*-IV. Все полученные полиены дают синее окрашивание с NH_4Cl или с H_2SO_4, при нагревании превращаются, не плавясь, в желтую массу; их *транс*-конфигурация подтверждается наличием в ИК-спектрах сильной полосы 1000 *см*$^{-1}$. Приведены кривые УФ-спектров *транс*-I, II, IV, 10-*цис*-II и 10,12-*цис-цис*-III и $\lambda_{макс}$ в УФ-свете *транс*-I, сполна *транс*-II, 10-*цис*-II, 10,12-*цис-цис*-III, сполна *транс*-IV, V, VI, VII, IX, X, ДНФГ XVI. А. Ф.

11189. Синтез 1-йодалкин-1-ола-3. Мален (Préparation des iodo-1 alkyne-1 ol-3 (note de laboratoire). Malen Charles), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 7, 904 (франц.)

Описан синтез $C_2H_5C(CH_3)(OH)C{\equiv}CJ$ (I). К 35 *г* $C_2H_5C(CH_3)(OH)C{\equiv}CH$ и 100 *г* KJ в 125 *мл* воды за 10 мин. при т-ре от —5 до +5° прибавляют р-р NaClO (из 50 *г* NaOH в 150 *мл* воды); I извлекают эфиром, выход 95%, т. кип. 46—51°/0,1 *мм*, т. пл. 38—39°. Метод синтеза I, описанный ранее (РЖХим, 1955, 54980), взрывоопасен. Е. Караулова

11190. Синтез высших жирных спиртов гидрированием жирных кислот. Ямаути, Мацуда, Синохара (脂肪酸高壓還元による高級アルコール合成の反應過程. 山内健男, 松田佳雄, 篠原弘之), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 1, 58—61 (японск.)

В продолжение прошлой работы (РЖХим, 1956, 32364) изучено гидрирование лауринового эфира лауриновой к-ты (I), лауриновой к-ты (II), смесей миристиновой к-ты (III) с I при 260 ± 5° и 80 *кг/см*^{2} в присутствии хромита Cu. Для получения хромита Cu к р-ру 150 *г* $Na_2Cr_2O_7$ в 750 *мл* воды добавляют 200 *мл* 22%-ного NH_4OH, затем добавляют по каплям р-р 450 *г* сульфата Cu в 1 *л* воды, осадок сушат при 75—80°, выход 168 *г*, т. разл. 220—260°. К моменту достижения 260° в гидрируемом I содержится уже 30% лауринового спирта (IV), через 30 мин. выход IV достигает 60%, через 2 часа 90% и далее почти не меняется. При 260° в продуктах гидрирования II содержится 35% **I**, через 90 мин. (260°) кол-во I достигает максимума (~ 80%) и образуется примерно 12% IV, через 2 часа в смеси содержится 65% I и 35% **IV**. При гидрировании смеси I и III (1 : 1) в момент достижения 240° в смеси содержится 50% лауринового эфира III (**V**), ~ 25% I, ~ 18% III, ~ 4% миристинового эфира III (VI) и ~ 3% IV. Далее наблюдается образование и непрерывное увеличение выхода миристинового спирта (через 2 часа ~ 27%) и IV (через 2 часа ~ ~ 42%); кол-во III снижается до нуля, кол-во I до 4%; **V** до ~ 6%, кол-во **VI** до ~21%. На основании полученных результатов авторы приходят к выводу, что скорость образования спиртов из эфиров значительно выше, чем к-т. В присутствии эфиров скорость восстановления к-т замедляется. Между образующимся спиртом, к-той и эфиром устанавливается обратимое равновесие. Восстановление осуществляется по схеме: сперва образуется спирт, который реагирует с к-той, давая эфир, далее образование спирта проходит только за счет восстановления эфира. Л. Яновская

11191. Синтез соединений, содержащих кислород в цепи. Ремп (Préparation de molécules en chaîne à squelette oxygéné. Rempp Paul), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 6, 844—847 (франц.)

По р-ции Вильямсона (Fordyce R., Hibbert H., J. Amer. Chem. Soc., 1939, 61, 1905, 1910) получены тетраэтиленгликоль (I), гексаэтиленгликоль (II) и октадекаэтиленгликоль (III); дихлориды I (IV) и II (V)

получены действием $SOCl_2$ в пиридине (**VI**). С алкоголятами натрия **IV** и **V** образуют α, ω-диалкоксипроизводные. α, ω-Диалкоксиалканы (**VII**) получены при взаимодействии α, ω-алкилендибромидов с алкоголятами натрия или следующим рядом р-ций: $RBr + NaO(CH_2CH_2)_m OH \rightarrow RO(CH_2CH_2)_m OH \xrightarrow{SOCl_2} RO(CH_2CH_2) Cl \xrightarrow{RONa} RO(CH_2CH_2)_m OR$. Из смеси 4 молей CH_3ONa и 10 молей диэтиленгликоля в CH_3OH отгоняют CH_3OH в вакууме при 120°, при 100—110°, постепенно вносят 2 моля 2,2′-дихлорэтилового эфира (**VIII**), перемешивают несколько часов и получают **II**, выход 35—50%, т. кип. 217°/4 *мм*, n_0^{20} 1,4655, d_{20}^{20} 1,127. Аналогично из этиленгликоля с тем же выходом получен **I**, т. кип. 192°/10 *мм*, n_0^{20} 1,4611, d_{20}^{20} 1,127. При перемешивании (45°) 2,2, молей $SOCl_2$ с 1 молем **I** или **II** и 2,5 молями **VI** получают **IV**, выход 65%, т. кип. 166°/17 *мм*, n_D 1,4648, или **V**, выход 75%, т. кип. 145°/0,005 *мм*. Из монокалиевой соли **II** и **V** получают **III**, т. пл. 24—25° (после очистки осаждением эфиром из бзл.). 0,5 моля дихлорида (**VIII, IV** или **V**) перемешивают при 80° с р-ром 1 моля алкоголята [полученного действием Na на спирт (CH_3OH, C_2H_5OH) или действием $NaNH_2$ на C_4H_9OH] в спирте до нейтр. р-ции и получают диалкоксиполиэтиленгликоли $ROCH_2(CH_2OCH_2)_nCH_2OR$ (приведены: R, n, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$): CH_3, 1. 65. 60/14 или 161, 1,4183 (d 0,9845); C_2H_5, 1, 60. 189, 1,4143; C_4H_9, 1, 59. 250 или 125/12, 1,4265 (d 0,8905); CH_3, 3, 60, 148/14, 1,4371; C_2H_5, 3, 34. 159/11, 1.4332; C_4H_9, 3, —, 192/10. 1,4384; CH_3, 5, —, 135/0,09, 1,4471; C_2H_5, 5, 28, 125/0,01 1,4454; C_4H_9, 5, 20, 155/0,3, 1,4509. 1 моль алкилбромида при 100° добавляют к р-ру 23 *г* Na в 250 *мл* гликоля (этиленгликоля, бутандиола-1,4 или гександиола-1,6), перемешивают до нейтр-ции, полученный алкоксиспирт действием $SOCl_2$ превращают в алкоксихлорид, который перемешивают с алкоголятом натрия; этим путем или р-цией 1 4-дибромбутана или 1,6-дибромгексана получены следующие **VII** (приведены **VII**, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$): 1,2-диэтоксиэтан,—, 123, —; 1.2-дибутоксиэтан, —, 84/10, 1,4152; 1,2-дилауроксиэтан, 20, т. пл. 32,5°, —; 1,4-дибутоксибутан, —, 118/15, 1,4213; 1,6-дипропоксигексан 35, 235 или 116/14, 1,4248; 1,6-дибутоксигексан, 47, 142/15, 1,4272; 1,6-дилауроксигексан, 29, 270/5, т. пл. 41,5°, —. При этом в качестве промежуточных получены следующие в-ва (даны в-во, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$); 1.6-дибромгексан, 69, 111/11, 1,5079, 1.4-дихлорбутан, 43. 156/760 —; 2-этоксиэтанол, 54, 135/760, 1 4090; 2-бутоксиэтанол, 60, 69/15, 1,4210; 4-бутоксибутанол, 20, 109/15, —; 6-пропоксигексанол, 15, 115/11 1,4330; 6-бутоксигексанол, 35, 115/11, 14393; 1-хлор-4-бутоксибутан, 50, 84/13, —; 1-хлор-6-бутоксигексан, 30, 114—116/15, —. И. К.

11192. Мышечные релаксанты — производные 1,4-дихлорбутена-2. Хорром, Заугг (Muscle-relaxing compounds derived from 1,4-dichloro-2-butene. Horrom Bruce W., Zaugg Harold E.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 7, 1754—1756 (англ.)

Из 1,4-дихлорбутена-2 (I) синтезированы арилокси- и алкоксибутандиолы. Их действие как мышечных релаксантов слабее мефенезина и менее продолжительно, чем у 3-этокси-1-изопропоксипропанола-2. Получены соединения (приведены в-во, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{25}D$): 1-хлор-4-феноксибутен-2 (**II**), 47,5, 111—113/0 3, 1,5440; 1,4-дифеноксибутен-2 (**III**), 27, —, — [т. пл. 89—90° (из сп.)]; 1-этокси-4-феноксибутен-2 (**IV**), 83, 99—102/0,8, 1,5096; 1-метокси-4-феноксибутен-2 (**V**), 92,5, 106—108/0,6, 1,5178; 2,3-диокси-1-этокси-4-феноксибутан (**VI**), 38, 120—122/0,11, — (т. пл. 66—68°); 2,3-диокси-1-метокси-4-феноксибутан (**VII**), 31, —, — (т. пл. 61—62°); 1-хлор-4-(*о*-толокси)-бутен-2 (**VIII**), 52, 108—110/5, 1,5400; 1,4-ди-(*о*-толокси)-бутен-2 (**IX**), 28, —, — (т. пл. 97—98°); 1-этокси-4-(*о*-толокси)-бутен-2 (**X**), 85, 102—104/0,7, 1,5096; 1-метокси-4-(*о*-толокси)-бутен-2 (**XI**), 94,3, 112—113/0,3, 1,5170; 2,3-диокси-1-этокси-4-(*о*-толокси)-бутан (**XII**), 33,8, 131—132/0,11, — (т. пл. 87—88°); 2,3-диокси-1-метокси-4-(*о*-толокси)-бутан (**XIII**), 37 5, —, — (т. пл. 83—84°); 2-бром-1,4-диэтокси-3-оксибутан (**XIV**), 77, 91—93/0.5. 1 4644; 1.4-диэтокси-2.3-диоксибутан (**XV**), 79, 94—95/0,8, 1,4415; 1,4-диэтокси-2,3-эпоксибутан (**XVI**), 83,5, 93—94/17, 1,4218; 1,4-диэтокси-2-оксибутан (**XVII**). 80. 93—96/20, 1.4235; 3-окси-1 2,4-триэтоксибутан (**XVIII**), 77, 69—70/0,12, 1,4267. К смеси 3 молей **I**, 6 *г* KJ и 300 *мл* ацетона добавляли при кипении р-р 2,12 молей фенола и 0.49 молей K_2CO_3 в 300 *мл* ацетона, смесь кипятили 12 час., получены **II** и **III**. Аналогично синтезированы **VIII** и **IX**. К C_2H_5ONa (из 0,126 *г-атома* Na в 75 *мл* абс. спирта) прибавляли за 1 час 0,126 моля **II**, смесь кипятили 3,5 часа, синтезирован **IV**. Аналогично получены **V, X** и **XI**. К р-ру 0,104 моля **IV** в 1,5 *л* спирта прибавляли при —40° за 2 часа р-р 0,125 моля $KMnO_4$ в 800 *мл* воды, смесь перемешивали 2 часа при —40° и оставляли на ночь при —40°, получен **VI**. По той же методике синтезированы **VII, XII** и **XIII**. Смесь 0.2 моля 1,4-этоксибутена-3, 0,46 моля N-бромсукцинимида, 132 *мл* воды и 0,6 *мл* лед. CH_3COOH перемешивали 21 час. при ~20°, получен **XIV**. К р-ру 0,3 моля **XIV** в 50 *мл* эфира добавляли при —20° за 10—15 мин. р-р 7 *г* NaOH в 10 *мл* воды, через 12 час. (20°) выделяли **XVI**. 0,081 моля **XVI** кипятили с 30 *мл* воды, содержащей 0.25 *мл* H_2SO_4, смесь охлаждали и нейтрализовали 1 *г* $BaCO_3$, получили **XV**. К р-ру 0,081 моля **XVI** в эфире прибавляли по каплям р-р 0,10 моля $LiAlH_4$ в эфире, смесь кипятили 5 час., оставляли на ночь при 20° и добавляли воду, получали **XVII**. К р-ру 0.2 *мл* $(C_2H_5)_2O \cdot BF_3$ в 30 *мл* абс. спирта добавляли 18,4 *г* **XVI**, смесь кипятили, через 12 час. добавляли 0,5 *г* $Ca(OH)_2$, перемешивали при 20° и выделяли **XVIII**. К. Пузицкий

11193. Получение ацеталей действием спиртов на винилэтиловый эфир в присутствии катионообменников. Мастальи, Ламбер, Франсуа (Préparation d'acétals par action d'alcools sur un éther-oxyde éthylénique en présence d'échangeurs de cations. Mastagli Pierre, Lambert Paulette, François Gérard), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 6, 764—766 (франц.)

Винилэтиловый эфир (I) в присутствии катионообменника IR-120 (II) реагирует со спиртами и диолами. образуя ацетали. При 4-часовом кипячении 75 *г* C_4H_9OH с 75 *г* **I** и 75 *г* **II** получают 13% дибутилацеталя, т. кип. 184—186°, $n^{16}D$ 1,410. Так же получены ацетали (приведены в-во, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, n D (т-ра)); дигептилацеталь, 28, 152—154/15, 1,432 (18); дилаурилацеталь, 40, 228/15, 1,442 (18); дифенилэтилацеталь, 4—6, 195—198/15, 1,532 (15); дифенилпропилацеталь, 4—6, 213/15, 1,525 (14); ди-(тетрагидрофурфурил)-ацеталь, 4—6, 150—158/15, 1,459 (17). Попытки получения ацеталей вторичных алифатич. (бутилового, каприлового), ароматич. (фенилэтилового) спиртов и циклогексанола не удались. 1 моль I оставляют на 15 час. с равным весовым кол-вом II и 1 молем диола, получают циклич. ацетали с выходом 38—42%; из бутандиола-1,4 — 2-метил-1,3-диоксациклогептан, т. кип. 124—126°, $n^{18}D$ 1,424; из бутандиола-1,3 — 2,4-диметил-1 3-диоксан, т. кип. 115—118°, $n^{17}D$ 1,410; из 2-метилпентандиола-2.4 — 2,4,4,6-тетраметил-1,3-диоксан, т. кип. 139—140°, $n^{20}D$ 1,420; из 2-метил-2-пропилпропандиола-1,3 — 2,5-диметил-5-пропил-1,3-диоксан, т. кип. 173—175°, $n^{19}D$ 1,429; из 2-метил-2-фенилпропандиола-1,3 — 2,5-диметил-5-фенил-1,3-диоксан, т. кип. 253°, $n^{18}D$ 1,518.

И. Котляревский

11194. Удлинение цепи кислот на пять атомов угле-

рода. III. Синтез тридекан-1,13-дикарбоновой и октадекан-1,18-дикарбоновой кислот. Плешек (Prodlužování řetězce kyselin o pět uhlíků. III. Synthesa kyseliny tridekan-1,13-dikarbonové a oktadekan-1.18-dikarbonové. Plešek Jaromír), Chem. listy, 1957, 51, № 3, 533—535 (чешск.); Сб. чехосл. хим. работ, 1957, 22, № 5, 1661—1664 (нем.; рез. русск.)

Описанным ранее (см. предыдущее сообщение, РЖХим, 1957, 26717) способом из этилового эфира циклопентанонкарбоновой к-ты (I) и $ClCO(CH_2)_8COCl$ (II) получены диметиловый эфир октадекандион-5,14-дикарбоновой-1,18 к-ты (III — к-та) и диметиловый эфир тридеканон-5-дикарбоновой-1,13 к-ты (IV — к-та). К $(C_2H_5O)_2Mg$ (из 3,6 *г* Mg, спирта и 0,5 *г* $HgCl_2$ в C_6H_6) прибавляют I. отгоняют 130 *мл* дистиллата, добавляют 200 *мл* C_6H_6, прибавляют 0,1 моля II и кипятят 6 час. После разложения водой и HCl в-во из бензольной вытяжки омыляют 12-часовым кипячением с конц. HCl в CH_3COOH, упаривают досуха и этерифицируют CH_3OH с H_2SO_4. Выход диметилового эфира III 37%, т. пл. 74—75° (III, т. пл. 141°); маточный р-р разбавляют водой, извлекают петр. эфиром и при −10° выделяют диметиловый эфир IV, выход 47%, т. пл. 43—44° (IV, т. пл. 109—110°). При соотношении I : II = 2 : 1 выход III 10%, IV 70%. IV получена также (выход 68%) прибавлением к C_2H_5MgBr в эфире I, а затем II с последующей отгонкой эфира и кипячением остатка с C_6H_6 4 часа; продукт р-ции обработан, как описано выше. Восстановлением кетоэфиров Zn в CH_3COOH + конц. HCl с последующей этерификацией получены диметиловый эфир тридекандикарбоновой-1,13 к-ты, выход 71%, т. кип. 182°/2 *мм*, т. пл. 43—44° (к-та, т. пл. 113—114°), и диметиловый эфир октадекандикарбоновой-1,18 к-ты, выход 95%. т. пл. 67—68°. Все к-ты получены омылением эфиров HCl (к-той).

J. Kovář

11195. **Каталитические превращения этилацетата под давлением. Болотов Б. А., Борисов С. Н.,** Ж. общ. химии, 1957, 27, № 5, 1237—1242

Для выяснения механизма превращения спирта (I) на активированном Cu-катализаторе изучено каталитич. разложение этилацетата (II) — одного из возможных промежуточных продуктов превращения I. При контактировании II (275—400°, объемная скорость 500, $II : H_2 = 1 : 1$, 10—100 *ат*) образуются кетоны R_2CO и CH_3COR где $R = CH_3$, C_3H_7, *изо*-C_4H_9, *н*-C_5H_{11}, а также соответствующие этим кетонам предельные углеводороды. Авторы предполагают, что разложение II происходит по двум направлениям: распад на две молекулы CH_3CHO (III) и распад с образованием ацетона (IV). В процессе дальнейшего превращения III по альдольной схеме образуются кетоны нормального строения, из IV по той же схеме — кетоны изостроения. Повышение давления с 10 до 100 *ати* при 350° способствует восстановлению кетонов до предельных углеводородов. Из сопоставления результатов каталитич. превращения I и II следует, что II не является промежуточным продуктом превращения I. Н. Попова

11196. **Каталитическое разложение смоляных эфиров. VIII. Каталитическое разложение изобутилизобутирата и изоамилизовалериата. Болотов Б. А., Долгов Б. Н., Усачева Н. П.,** Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 8. 1228—1232

Изобутилизобутират (I) и изоамилизовалериат (II) в результате каталитич. разложения над активированным Cu-катализатором при 300—400° дают альдегиды, которые далее гидрируются в спирты (выход 20—25%), а при 400—475° превращаются соответственно в диизопропилкетон (III) и диизобутилкетон (IV) с выходом 42—50%. Из смеси I и II при 450° образуются III, IV и изопропилизобутилкетон, максим. выход последнего при соотношении I : II = 1 : 1. Присутствие в газах значительных кол-в CO и образование соответствующих исходным эфирам альдегидов и спиртов подтверждают предположение о том, что р-ция идет через стадию альдольной конденсации альдегидов.

И. Цветкова

11197. **Приготовление сложных эфиров *трет*-ацетиленовых карбинолов и близких к ним соединений. Хеннион, Баррет** (The preparation of t-acetylenic carbinol esters and related compounds. Hennion G. F., Barrett S. Olivia), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 9, 2146—2148 (англ.)

Этерификацией ацетиленовых спиртов $HC{\equiv}CC(OH)RR'$ к-тами в присутствии *n*-толуолсульфохлорида в пиридине (РЖХим, 1956, 54345) получены 3,5-динитробензоаты (I), *м*-бромбензоаты (II), *n*-бромбензоаты (III) и *n*-нитробензоаты (IV). Последние при гидрировании на 5%-ном $Pd/BaCO_3$ при 20° и 3—4 *ат* в этилацетате дают *n*-нитробензоаты соответствующих виниловых спиртов $RR'C(CH{=}CH_2)OCOC_6H_4NO_2$ (V). Так получены: I (даны R. R' исходного спирта, выход в %, т. пл. в °C): CH_3, CH_3, 87, 112; CH_3, C_2H_5, 86, 72—73; C_2H_5, C_2H_5, 78, 72—73; CH_3, *н*-C_3H_7, 47, 64—66; CH_3, *изо*-C_3H_7, 72, 62—63; $R + R' = -(CH_2)_5-$, 98, 109—110; CH_3, *изо*-C_5H_{11}, 65, 72—73; CH_3, C_6H_5, 87, 112; CH_3, *н*-C_6H_{13}, 85, 59; CH_3, *н*-C_7H_{15}, 92, 55—56; 4-*трет*-бутил-1-этинилциклогексил-3,5-динитробензоат, 74, 154—155; II: CH_3, CH_3, 89, 63—64; CH_3, C_2H_5, 74, 65; C_2H_5, C_2H_5, 71, 41—42; $R + R' = -(CH_2)_5-$, 80, 86—87; CH_3, C_6H_5, 75, 85: 4-*трет*-бутил-1-этинилциклогексил-*м*-бромбензоат, 74, 103; III: CH_3, CH_3, 67. 46—47; CH_3, C_6H_5, 32, 80—81; IV: CH_3, CH_3, 94, 126—127; CH_3, C_2H_5, 82. 72; H, *н*-C_3H_7, 63, 53—54; C_2H_5, C_2H_5, 91, 77; CH_3, *н*-C_3H_7, 87, 72—73; CH_3, *изо*-C_3H_7, 80, 88—89; 4-метилгексин-2-ил-4-*n*-нитробензоат, 96, 72; $R + R' = -(CH_2)_5-$, 95, 66; C_2H_5, *н*-C_3H_7, 93, 62. CH_3, *изо*-C_4H_9, 88, 54—55; H, C_6H_5, 93, 73; *н*-C_3H_7, *н*-C_3H_7, 93, 49; C_2H_5, *н*-C_4H_9, 90, 52—53; CH_3, *изо*-C_5H_{11}, 87, 72—73; CH_3, C_6H_5, 60, 104—105; CH_3, C_6H_{13}, 89, 72—73; CH_3, C_7H_{15}, 91, 84; 4-*трет*-бутил-1-этинилциклогексил-*n*-нитробензоат, 94, 107—109; V: CH_3, CH_3, 88 106—108; CH_3, C_2H_5, 90, 93—94; $R + R' = -(CH_2)_5-$, 85, 102—103; CH_3, C_6H_5, 98, 87. Скорость этерификации повышается с увеличением константы диссоциации к-ты.

И. Котляревский

11198. **Хлорирование эфиров левулиновой кислоты хлористым сульфурилом. Ясуда** (Chlorination of levulinic esters with sulfuryl chloride. Yasuda Heinosuke), J. Scient. Res. Inst., 1957, 51, March, 32—36 (англ.)

При обработке метилового (I) и этилового (II) эфиров левулиновой к-ты $SOCl_2$ (III) хлорирование проходит главным образом в β-CH_2-группе. К 110 *г* I прибавляют при 65—70° 115 *г* III за 15 мин., перемешивают 30 мин. при 20° и выливают в воду. Экстракцией эфиром выделяют 65 *г* метилового эфира β-хлорлевулиновой к-ты (IV, V — к-та), т. кип. 99—102°/23 *мм*. Аналогично из 65 *г* II и 61 *г* III получено 45 *г* этилового эфира V (VI), т. кип. 95—97°/12 *мм*. Кипячением IV и VI с $CS(NH_2)_2$ в CH_3OH или спирте получены метиловый (т. пл. 152—153°) и этиловый (т. пл. 122—123°) эфиры 2-амино-4-метил-5-тиазолуксусной к-ты, возможные полупродукты синтеза 4-метил-5-β-оксиэтилтиазола и витамина B_1.

Н. Попова

11199. **Строение гидроперекисей метилового эфира линолевой кислоты с сопряженными двойными связями. Банкс, Кей, Смит** (Structure of conjugated methyl linoleate hydroperoxide. Banks A., Keay J. N., Smith J. G. M.), Nature, 1957, 179, № 4569, 1078 (англ.)

Гидроперекись метилового эфира линолевой к-ты (гидроперекись — I, эфир — II) является смесью $CH_3(CH_2)_4CH(OOH)(CH{=}CH)_2(CH_2)_7COOCH_3$ и $CH_3(CH_2)_4(CH{=}CH)_2CH(OOH)(CH_2)_7COOCH_3$. I из продук-

тов автоокисления II восстанавливают $SnCl_2$ и дегидратируют кипячением с 5%-ной H_2SO_4 в CH_3OH; кристаллизацией из ацетона при —60° и петр. эфира при 0° выделяют смесь (т. пл. 58,5—66°) 9,11,13- и 8,10,12-октадекатриеновых к-т, строение которых доказано с помощью УФ-спектра и окислением $KMnO_4$ в азелаиновую и пробковую к-ты. В предположении о сохранении НО-места ООН-группы сделано заключение о структуре I. М. Шварцберг

11200. О некоторых арилкарбаминовых и алкилугольных эфирах 2-метил-2-*н*-пропилпропандиола-1,3. Джальди, Баруффини (Su alcuni esteri arilcarbammici ed alchil-carbonici del 2-metil-2, *n*. propil-1,3-propandiolo. Gialdi F., Baruffini A.), Il Farmaco. Ed. scient., 1957, **12**, № 4, 318—328 (итал.; рез. англ.)

В поисках соединений, обладающих противосудорожным действием, синтезированы следующие полные эфиры 2-метил-2-*н*-пропилпропандиола-1,3 (I): фенилкарбаминовый (II), *п*-метоксифенилкарбаминовый (III) и *п*-этоксифенилкарбаминовый (IV), изовалериановый (V), β,β-диметилакриловый (VI) и 4-метилвалериановый (VII). Соединения II, III и IV получены действием соответствующих ароматич. аминов на хлоругольный эфир I. К 0,2 моля $COCl_2$ в 200 *мл* толуола при т-ре от —10 до —5° за 1 час прибавляют р-р 0,1 моля I и 0,2 антипирина в 150 *мл* $CHCl_3$, за 2 часа нагревают до 20°, через 12 час. фильтруют при 0°, к р-ру прибавляют 0,48 моля анилина, через 4 часа охлаждают и фильтруют. Р-р упаривают, остаток растворяют в 0,5 *л* 25%-ного спирта, вымораживают II, выход 88%, т. пл. 121—122°. Аналогично получают III, но выделяют разбавлением эфирного р-ра петр. эфиром, выход 80%, т. пл. 133—134°. IV, нерастворимый в $CHCl_3$ и толуоле, отмывают от HCl-соли и *п*-фенетидина холодной водой, выход 78%, т. пл. 177—178°. К 0,1 моля I в 150 *мл* эфира и 16 *г* C_5H_5N нагревают 30 мин. с 0,2 моля $(CH_3)_2CHCH_2COCl$; выход V 80%, т. кип. 175—178°/2 *мм*. Аналогично получают VI, 85%, 192—194°/2 *мм*, и VII, 80%, 155—158°/2 *мм*. I получался каталитич. восстановлением α-метил-β-этилакролеина (VIII) (см. Häusermann M., Helf. Chim. Acta, 1951, **34**, 1211) в $C_3H_7CH(CH_3)CHO$ (IX) и конденсацией IX с CH_2O (см. Whitmore F. C., J. Amer. Chem. Soc., 1941, **63**, 124; Shortridge R. W., J. Amer. Chem. Soc., 1948, **70**, 946); выход I ~45%, т. пл. 62—63°. Исследованы пути улучшения синтеза I: а) получение VIII из C_2H_5CHO (X) с помощью амберлита IRA-400 (А) и деацидит-ацетата (Д); в последнем случае р-ция приводит к образованию смеси двух рацематов β-окси-α-метилвалеральдегида (XI), которая при медленной перегонке дает VIII; б) получение IX окислением 2-метилпентанола (XII). К 100 *г* чистого X прибавляют при 0° 25 *г* сухого А, активированного 5%-ным р-ром NaOH и отмытого до нейтр. р-ции, медленно нагревают до 20° (смесь закипает) и отгоняют в токе N_2 VIII, выход 55%, т. кип. 138—140°, 29—31°/10 *мм*; оксим, т. пл. 48—49°. При нагревании (4 часа, 45—50°) 100 *г* X с 25 *г* сухого Д, обработанного лед. CH_3COOH и промытого ацетоном, получают 65% VIII. В колонке с 30 *г* Д при скорости 1 *мл* X в 3 мин. получен VIII, выход 75%, или (при перегонке в вакууме) XI, выход 20%, т. кип. 83—86°/10 *мм*, и VIII, выход 55%. При восстановлении 100 *г* VIII (Ni, 90°, 130 *ат*, 5,5 часа) получен XII, т. кип. 147—149°. К 56,5 *г* XII при 90—95° прибавляют смесь 50 *мл* лед. CH_3COOH с р-ром 56 *г* $Na_2Cr_2O_7$ в 320 *мл* воды, отгоняя IX (125—130°), который очищают через бисульфитное соединение. Выход IX 20%, т. кип. 119—121°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 102—103°. В. Руденко

11201. Промежуточные вещества для синтеза оптически активных метилзамещенных высших жирных кислот. Часть II. Кроули, Миллин, Полгар (Intermediates for the synthesis of optically active methyl-substituted long-chain acids. Part II. Crowley K. J., Millin D. J., Polgar N.), J. Chem. Soc., 1957, July, 2931—2934 (англ.)

Конденсацией *п*-толуолсульфоната 2-этоксиэтанола (I) с малоновым эфиром (II) с последующим метилированием получена γ-этокси-α-метилмасляная к-та (III), из которой получена (+)-III. Р-цией Реформатского с $BrCH_2COOC_2H_5$ (IV) 5-этоксипентанон-2 (V) превращен в этиловый эфир 6-этокси-3-метил-3-оксигексановой к-ты (VI) и далее через этиловый эфир 6-этокси-3-метилгексеновой к-ты (VII) в 6-метокси-3-метилгексановую к-ту (VIII). С худшим выходом VIII синтезирована из V через этиловый эфир 6-этокси-3-метил-2-циангексен-2-овой к-ты (IX), этиловый эфир 6-этокси-3-метил-2-циангексановой к-ты (X) и нитрил VIII (XI). Из VIII получены (+)-VIII и (—)-VIII. При действии CH_3ZnJ на хлорангидрид VIII образовался 7-этокси-4-метилгептанон-2 (XII). Из 610 *г* неочищ. I Na-II (из 62 *г* Na, 600 *г* II и 1300 *мл* спирта) синтезирован этиловый эфир 2-этоксиэтилмалоновой к-ты (XIII), выход 70%, т. кип. 134—136°/13 *мм*. К Na-производному XIII (из 464 *г* XIII и 51 *г* Na в 850 *мл* спирта) прибавили 570 *г* CH_3J, смесь кипятили 10 час., добавили еще 6×50 *г* CH_3J, после гидролиза и декарбоксилирования выделено 180 *г* III, т. кип. 131—133°/14 *мм*, $n^{20}D$ 1,4261; S-бензилтиурониевая соль, т. пл. 129° (из воды); хининовая соль, перекристализована из этилацетата-петр. эфира, $[\alpha]^{16}D$ —111,3° (*с* 1,08; сп.); (+)-III, $[\alpha]^{24}D$ +23,6°. Из $C_2H_5OCH_2CH_2J$ и Na-ацетоуксусного эфира получен V, выход 63%, т. кип. 168—172°. К смеси 46 *г* Zn, 100 *г* V и 150 *мл* смеси C_6H_6-эфира (1 : 1) при кипении за 45 мин. прибавили р-р 70 *г* IV в 100 *мл* смеси C_6H_6-эфира, добавлено еще 41 *г* Zn и за 45 мин. р-р 70 *г* IV в 100 *мл* смеси C_6H_6 + эфира; через 1,5 часа кипячения после обычной обработки выделено 75 *г* VI, т. кип. 139—142°/16 *мм*, $n^{20}D$ 1,4378. К смеси 19 *г* VI, 19 *г* C_6H_6 и 15,5 *г* C_5H_5N за 0,5 часа при 0° прибавили 15 *г* $SOCl_2$ и через 15 час. смесь вылили на лед; выход VII 85%, т. кип. 114—117°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4469. При гидрировании VII в спирте (скелетный Ni, 75 *ат*, 100°) образовался этиловый эфир VIII, т. кип. 101°/9 *мм*, $n^{20}D$ 1,4274; VIII, т. кип. 145—146°/9 *мм*; S-бензилтиурониевая соль, т. пл. 133,5° (из воды). Смесь 0,5 моля V, 0,5 моля циануксусного эфира, 0,2 моля лед. CH_3COOH, 0,1 моля CH_3COONH_4 и 100 *мл* C_6H_6 кипятили 20 час. с отгонкой водн. C_6H_6, получили IX, выход 76%, т. кип. 150—152°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4682. Гидрированием в спирте с 10%-ным Pd/C (5 *ат* H_2, 24 часа) IX превращен в X, т. кип. 154—155°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4399. Из 72 *г* X и 600 *мл* 5%-ного водн. р-ра NaOH (2 часа, 20°) после подкисления и нагревания продукта р-ции с Cu-порошком (6 час., 160° и быстро до 180°) выделено 35 *г* XI, т. кип. 101—102°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4296. При гидролизе XI смесью лед. CH_3COOH, конц. H_2SO_4 и воды, 40 : 20 : 16 (12 час., кипячение) образовалось только 21% VIII. Хининовая соль VIII, перекристализована из водн. ацетона (2 : 1), дала (+)-VIII, $[\alpha]^{19}D$ +6,22°. Из маточного р-ра от хининовой соли выделена VIII, цинхонидиновая соль которой перекристализована из водн. спирта (4 : 3), дала (—)-VIII, $[\alpha]^{19}D$ —6,02°. Хлорангидрид VIII (из 5 *г* VIII) обработан р-ром CH_3ZnJ (из 21 *г* CH_3J, 20 *мл* толуола, 4 *г* этилацетата и 18 *г* ZnCu-пары); получено 2,8 *г* XII, т. кип. 92—94°/9 *мм*. Часть I РЖХим, 1957, 11643. А. Берлин

11202. Промежуточные вещества для синтеза оптически активных метилзамещенных высших жирных кислот. Часть III. Холлиди, Полгар (Intermediates for the synthesis of optically active methyl-substituted long-chain acids. Part III. Holliday I. A.,

Polgar N.), J. Chem. Soc., 1957, July, 2934-2936 (англ.)

Из метилового эфира D-(—)-3-метил-5-оксогексановой к-ты (I; II — к-та) в условиях восстановления по Клемменсену образуется как D-(+)-3-метилгексановая к-та (III), так и D-(+)-3,4-дигидро-4,6-диметилпирон-2 (IV). При гидрировании в спирте с PtO_2 IV дал III. Из L-(+)-2-метилпентановой к-ты (V) через L-(—)-2-метилпентанол-1 (VI) получена L-(—)-3-метилгексановая к-та (VII). При восстановлении I [т. кип. 101°/15 *мм*, $n^{16}D$ 1,4302, $[\alpha]^{16}D - 1{,}02°$] по Клемменсену образовалось в-во с $[\alpha]^{15}D + 9{,}4°$ (*c* 4,62; бзл.), которое гидрированием с PtO_2 превращено в III, $n^{21}D$ 1,4214. Смесь 1,9 *г* I, 17 *мл* триэтиленгликоля, 5,5 *мл* 78%-ного $N_2H_4 \cdot H_2O$ и 1,9 *г* KOH кипятили 2 часа, отогнали воду до 180° и снова кипятили 2 часа; после гидролиза 10%-ным р-ром KOH (3 часа, кипячение) выделен 1 *г* III, т. кип. 130° (т-ра бани)/20 *мм*, $[\alpha]^{19}D + 2{,}4°$ (*c* 9,75; бзл.). При кипячении (6 час.) 1,5 *г* II, 5 *г* $(CH_3CO)_2O$ и 4 *г* CH_3COONa образовался IV, т. кип. 105° (т-ра бани)/ /20 *мм*, $n^{20}D$ 1,4489, $[\alpha]^{19}D + 49{,}5°$ (*c* 3,6; бзл.). Гидрированием в спирте (5%-ный Pd/C, 5 *ат*, 20°) L-(+)-2-метилпентен-4-овая к-та превращена в V $[\alpha]^{14}D + 18{,}08°$ (гомог.). К 1,9 *г* $LiAlH_4$ в 90 *мл* эфира за 1,5 часа прибавлен р-р 5,5 *г* V в 25 *мл* эфира, через 0,5 часа после обычной обработки выделен VI, т. кип. 103°/110 *мм*, $n^{14}D$ 1,4182, $[\alpha]^{11,5}D - 8{,}36°$. При кипячении (9 час.) *п*-толуолсульфоната VI (из 2,9 *г* VI) с 10 *г* NaJ в 100 *мл* ацетона образовался йодид, который кипятили 8 час. с 3,2 *г* KCN в смеси 30 *мл* спирта и 10 *мл* воды; после гидролиза продукта р-ции смесью 10 *мл* конц. H_2SO_4, 10 *мл* CH_3COOH и 10 *мл* воды (8 час., кипячение) получена VII, т. кип. 125° (т-ра бани)/20 *мм*, $n^{21}D$ 1,4212, $[\alpha]^{16}D - 2{,}5°$ (*c* 4,31; бзл.). А. Берлин

11203. **Оптически активные высшие алифатические оксисоединения. III. Синтез и конфигурация антиподов монометилового эфира β-ацетоксиглутаровой кислоты, ключевых промежуточных соединений в синтезе оптически активных β-оксикислот. Серк-Ханссен** (Optically active higher aliphatic hydroxy-compounds. III. Synthesis and configuration of the antipodes of methyl hydrogen β-acetoxyglutarate, key intermediates in the synthesis of optically active β-hydroxy acids. **Serck-Hanssen Klaus**), Arkiv kemi, 1956, 10, № 2, 135—149 (англ.)

Рацемический кислый метиловый эфир β-ацетоксиглутаровой к-ты (I) синтезирован через β-ацетоксиглутаровый ангидрид (II) и разделен на антиподы кристаллизацией с цинхонидином (III) и стрихнином (IV). Конфигурация антиподов по отношению к глицериновому альдегиду установлена синтезом (—)-3D-оксипентановой к-ты (V) и (—)-3D-оксигексановой к-ты (VI) из (+)-D-I электролитич. конденсацией его по Кольбе с CH_3COOH и CH_3CH_2COOH. Омыление ацетоксигруппы в β-ацетоксикислотах происходит без обращения конфигурации, что показано получением того же (+)-метилового эфира 3D-ацетоксигексановой к-ты (VII) при ацетилировании (—)-метилового эфира VI, полученного кислотным омылением VII. При гидрировании диэтилового эфира β-кетоглутаровой к-ты над скелетным Ni (140 *ат*. 100°, 1—5 час.) получают 89% диэтилового эфира β-оксиглутаровой к-ты (VIII), т. кип. 138—142°/10 *мм*, 105—115°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4392, d_4^{20} 1,103. От смеси 0,5 моля VIII, 67 *г* KOH и 200 *мл* CH_3OH отгоняют р-ритель за 30 мин., к полученной ди-K-соли при 0° добавляют 3 моля CH_3COCl, оставляют при 35° на 1 час и после отгонки CH_3COCl хлороформом экстрагируют 65% II, т. пл. 86,2—86,9° (из сп., CH_3COCl, все т-ры плавления исправлены). 0,3 моля II нагревают с 13 *мл* CH_3OH 30 мин., нейтрализуют водн. NH_3, промывают этилацетатом (IX) и после подкисления водн. р-ра извлекают I, выход 79%, т. кип. 145—155°/0,5 *мм*, $n^{22}D$ 1,4470, d_4^{22} 1,234. (+)-D-I высаживают эфиром из теплого р-ра 0,2 моля I и 0,2 моля III в IX в виде его соли с III, выход 36%, т. пл. 89°, $[\alpha]^{22}D - 62{,}5 \pm 0{,}4°$ (*c* 5; в хлф.), из 18 *г* которой выделяют 6 *г* (+)-D-I извлечением эфиром из подкисленного HCl насыщ. р-ра Na_2SO_4, т. кип. 140—150°/0,3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4474, d_4^{20} 1,236, $[\alpha]^{25}D + 6{,}1 \pm 0{,}1°$ (*c* 20; хлф.), $+ 5{,}28 \pm 0{,}03°$ (без р-рителя), $[M]^{25}D + 12{,}5 \pm 0{,}2°$ (*c* 20; хлф.), $+ 10{,}78 \pm 0{,}06°$ (без р-рителя). Также раскристаллизацией соли I с IV из $CHCl_3$ и эфира получают 35% соли (—)-L-I, т. пл. 70°, $[\alpha]^{22}D - 31{,}3 \pm 0{,}4°$ (*c* 5, хлф.), и из нее (23 *г*) получают 6,2 *г* (—)-L-I, $n^{25}D$ 1,4450, d_4^{25} 1,231, $[\alpha]^{21}D - 6{,}2 \pm 0{,}1°$ (*c* 20, хлф.), $- 5{,}27 \pm 0{,}5°$ (без р-рителя), $[M]^{21}D - 12{,}7 \pm 0{,}2°$ (*c* 20; хлф.), $- 10{,}76 \pm 0{,}1°$ (без р-рителя). 1,5 ммоля (+)-или (—)-I кипятят 3 часа в 30 *мл* эфира с 1,5 ммолями *бис*-(*п*-диметиламинофенил)-мочевины, получают с выходом 80% из (+)-I — (—)-1-(3L-ацетокси-4-карбометоксибутаноил)-1,3-*бис*-(*п*-диметиламинофенил)-мочевину (X), т. пл. 142° (из хлф.-эф.), $[\alpha]^{23}D - 15{,}7 \pm 0{,}4°$ (*c* 5; хлф.), $[M]^{23}D - 76{,}1 \pm 1{,}9°$; из (—)-I получают (+)-D-X, $[\alpha]^{21}D + 16{,}0 \pm 0{,}4°$ (*c* 5, хлф.), $[M]^{21}D + 77{,}5 \pm 1{,}9°$. Смесь 0,03 моля (+)-I, 0,17 моля CH_3CH_2COOH и р-ра 0,1 *г* Na в 40 *мл* CH_3OH подвергают электролизу (3 часа, 50 *в*, 2 *а*), разбавляют 100 *мл* воды, в-во, экстрагированное петр. эфиром, кипятят 15 мин. с CH_3COCl и после промывки $NaHCO_3$ и водой получают VII, выход 52%, т. кип. 50—60°/0,5 *мм*, $n^{23}D$ 1,4218, d_4^{23} 1,018, $[\alpha]^{22}D + 9{,}6 \pm 0{,}4°$ (*c* 5, хлф.), $[M]^{22}D + 18{,}1 \pm 0{,}8°$. От смеси 0,01 моля VII, 100 *мл* CH_3OH и 2 *мл* конц. HCl отгоняют за 0,5 часа 80 *мл* CH_3OH, операцию повторяют дважды (1 и 0 *мл* HCl), эфирный р-р в-ва нейтрализуют, получают 75% (—)-метилового эфира VI, т. кип. 80—82°/8 *мм*, $n^{23}D$ 1,4281, d_4^{23} 0,999, $[\alpha]^{23}D - 24{,}9° \pm 0{,}4°$ (*c* 5; хлф.), $[M]^{23}D - 36{,}4° \pm 0{,}6°$, который при кипячении с CH_3COCl вновь образует VII. Гидразид VI получен из метилового эфира (см. Sah. P. P. T., Rec. trav. chim., 1940, 59, 1036), т. пл. 130° (из эф.), $[\alpha]^{22}D - 38 \pm 6°$ (*c* 0,5; хлф.), $[M]^{22}D - 56 \pm 9°$. При омылении VII в CH_3OH в присутствии CH_3ONa получают VI, т. кип. ~60°/1 *мм*, т. пл. 41—41,6° (из бзн.), $[\alpha]^{24}D - 28 \pm 1°$ (*c* 2; хлф.), $[M]^{24}D - 37° \pm 1°$. Аналогично VII (40 *в*, 1,5 *а*, 5,75 часа) из (+)-I и CH_3COOH получают (+)-метиловый эфир 3D-ацетоксипентановой к-ты (XI), выход 50%, т. кип. 74—76°/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4200, d_4^{20} 1,039, $[\alpha]^{21}D + 9{,}8 \pm 0{,}4°$ (*c* 5; хлф.), $[M]^{21}D + 17{,}1 \pm 0{,}7°$. 1,9 *г* XI деацетилируют как VII (в этаноле), получают 0,5 *г* (—)-этилового эфира V, т. кип. 92—93°/15 *мм*, $n^{25}D$ 1,4235, d_4^{25} 0,990, $[\alpha]^{25}D - 31.4 \pm 0{,}4°$ (*c* 5; хлф.), $[M]^{25}D - 45{,}9 \pm 0{,}6°$. При стоянии 12 час. 0,27 *г* этого эфира с 50 *мл* 2%-ного KOH получают V, т. кип. ~100°/5 *мм*, т. пл. ~32°, $[\alpha]^{25}D - 35 \pm 1°$ (*c* 2; хлф.), $[M]^{25}D - 41 \pm 1°$. Приведены значения $[\alpha]D$ и $[M]D$ в разных р-рителях для всех полученных в-в. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 41007. И. Котляревский

11204. **Синтез α-кетоглутаровой кислоты кислотным расщеплением эфиров 5-алкокси-2-фуранкарбоновой кислоты. Сёно, Хатихама** (S-アルコキシ-2-フランカルボン酸エステルの酸開裂によるα-ケトグルタル酸の合成. 庄野利之, 八浜[illegible]和), 工業化學雜誌 Когё кагаку дзасси J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 3, 370 (японск.)

При нагревании с к-тами эфиры 5-алкокси-2-фуранкарбоновой к-ты расщепляются с образованием α-кетоглутаровой к-ты (I). Бромированием 235 *г* метилового эфира 2-фуранкарбоновой к-ты (см. РЖХим, 1957, 26803) получено 139,1 *г* метилового эфира 5-бром-2-фуранкарбоновой к-ты (II, III — к-та), выделенного отгонкой с паром, т. пл. 63°, и 93 *г* III, т. пл. 189°, которая превращена в этиловый эфир III (IV), т. кип. 115—117°/16 *мм*. 24,6 *г* II нагревают в автоклаве при

100° 1,5 часа с р-ром 3,2 *г* Na в 150 *мл* CH_3OH в присутствии 0,1 *г* KJ и получают метиловый эфир 5-метокси-2-фуранкарбоновой к-ты (V), выход 79,1%, т. кип. 117—119/°12 *мм*, т. пл. 51—52°. Аналогично из IV и CH_3OH получен этиловый эфир 5-этокси-2-фуранкарбоновой к-ты (VI), выход 62,9%, т. кип. 122°/9 *мм*, т. пл. 40—41°. 5,9 *г* V нагревают (100°, 2 часа) с 15 *г* 35%-ной HCl и получают I, выход 89%, т. пл. 109—110°; фенилгидразон, т. пл. 152—153°. Аналогично из VI получают I, выход 85,9%. 16,9 *г* VI этерифицируют до этилового эфира I, выход 80,4%, т. кип. 130—135°/9—10 *мм*; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 88—89°.

Л. Яновская

11205. Новый синтез α-нитроэфиров. Корнблум, Блэквуд, Пауэрс (A new synthesis of α-nitroesters. Kornblum Nathan, Blackwood Robert K., Powers Jack W.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 10, 2507—2509 (англ.)

Описан простой метод синтеза α-нитроэфиров (НЭ) взаимодействием α-галоидэфиров с $NaNO_2$ в среде $HCON(CH_3)_2$ (I) или $(CH_3)_2SO$ (II) в присутствии флороглюцина (III). III предотвращает превращение НЭ в α-оксиминоэфиры. Скорость р-ции в среде I и II одинакова, однако в II выход НЭ выше вследствие лучшей растворимости $NaNO_2$ в II. Из соответствующих α-бромэфиров получены этиловые эфиры α-нитрокислот (перечисляются НЭ кислот, выход НЭ в % в среде I, в среде II, в скобках — время р-ции в часах, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, pK_a в 50%-ном спирте): пропионовой (IV), 62 (2), 66 (1,5), 55/1, 1,4209, 7,5; масляной (V), 70—75 (2,5), 83 (1,5), 71/1, 1.4233, 7,6; валериановой (VI) —, 87 (1,5), 62/1, 1,4266, —; капроновой, 74 (5), 76 (1), 68/0,5, 1.4300, 7,7; изомасляной (VII), 78 (44), 91 (5), 46/1, 1,4197; —; изовалериановой, 67 (150), 75 (75), 60/1, 1,4269, 9; α-фенилуксусной (VIII), 70 (2,5), —, 92/0,15, 1,5098, 6,9. α-Бромуксусный эфир не дает α-нитроуксусного эфира. Из $Cl(CH_2)_2$-$COOC_2H_5$ в среде II получают IV с выходом 68%. Увеличение времени р-ции и уменьшение т-ры не влияет на выход IV. Без III выход IV 24%; уменьшение кол-ва III вдвое снижает выход IV на 3—5%. 0,3 моля $C_2H_5CHBrCOOC_2H_5$ прибавляют к смеси 0,52 моля $NaNO_2$, 0,32 моля безводн. III и 600 *мл* I, склянку закрывают, перемешивают 2,5 часа при 25°, выливают в 1,2 *л* ледяной воды и 300 *мл* эфира, извлекают эфиром V. Из 0,3 моля $C_3H_7CHBrCOOC_2H_5$, 0,52 моля $NaNO_2$, 0,32 моля дигидрата III и 250 *мл* II (1,5 часа, 25°), аналогично V получают VI. VII получают без III, так как VII не содержит подвижного водорода и не способен к р-ции нитрозирования. При получении VIII продукт р-ции очищают через Na-соль перед перегонкой.

А. Файнзильберг

11206. Новый метод получения аминов из α-аминокарбоновых кислот. Дозе (Eine neue Darstellungsweise von Aminen aus α-Aminocarbonsäuren. Dose Klaus), Chem. Ber., 1957, 90, № 7, 1251—1258 (нем.)

Описан метод получения аминов из α-аминокислот (АК) в присутствии ароматич. альдегидов [бензальдегид, салициловый (I), анисовый альдегиды, *n*-диметиламинобензальдегид (II)] при повышенной т-ре. При применении в качестве р-рителей инертных в-в (нитробензол (III), ксилол, 1,2,4-трихлорбензол, гликоль) подавляются побочные р-ции. Автор считает, что промежуточным продуктом р-ции является Шиффово основание, которое, присоединяя протон, гидролитически расщепляется по связи —C=N— на соответствующий амин или $ArNH_2$, образующиеся в различных соотношениях. В случае цистеина, цистина и триптофана р-ция в присутствии II не идет, в случае глутаминовой к-ты декарбоксилирование идет вяло и образуются большие кол-ва пирролидона и пирролидонкарбоновой к-ты. При проведении р-ции в водн. р-ре (2—3 часа, 100°) побочные р-ции снижают выход амина; при применении I треонин (IV) и серин (V) расщепляются с образованием CH_3CHO и CH_2O соответственно. В присутствии I и ионов алюминия и других металлов наблюдается образование IV, V из глицина и CH_3CHO или CH_2O, соответственно. 1,5 ммоля АК суспендируют в р-ре, содержащем 2,5 ммоля II в 10 *см*³ III. Декарбоксилирование проводят в течение 15—20 мин. при т-ре 130—200° в зависимости от АК. Р-ция декарбоксилирования в присутствии II проведена с 16 АК и количественно исследована методом электрофоретич. разделения (РЖХим, 1956, 36340) последующей р-цией с нингидрином и фотометрич. исследованием (перечисляются АК, полученный амин, выход в %): гликоколь, метиламин, 40; аланин, этиламин, 30; аминомасляная к-та, *н*-пропиламин, 30; валин, изобутиламин, 30; лейцин, изоамиламин, 50; изолейцин, 1-амино-2-метилбутан, 70; V, этаноламин, 20; IV, 1-амино-2-оксипропан, 30; метионин, S-метилгомоцистеамин, 60; фенилаланин, β-фенилэтиламин, 50; тирозин, тирамин 50; пролин, пирролидин, 20; аспарагин, β-аланин, 20; гистидин (VI), гистамин, 30; аргинин (VII), агматин, 30; лизин (VIII), кадаверин, 30. Декарбоксилирование VI, VII и VIII в среде III идет вяло, поэтому р-цию проводят без р-рителя, при большом избытке II.

И. Мильштейн

11207. Продукты реакции N-(2-бромаллил)-этиламина с амидом натрия. Боттини, Робертс (The products from the reaction of N-(2-bromoallyl)-ethylamine with sodium amide. Bottini Albert T., Roberts John D.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 6, 1462—1464 (англ.)

При взаимодействии N-(2-бромаллил)-этиламина (I) с $NaNH_2$ в жидком NH_3 основным продуктом р-ции является N-этилалленимин (II), т. кип. 77—78,2°/745 *мм*, $n^{25}D$ 1,4283, что согласуется с данными Этлингера и Кеннеди (РЖХим, 1957, 76963), а не N-этилаллилиденамин, как предполагалось ранее (Pollard C. B. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 2925). Кроме II образуется немного N-этилпропаргиламина (III). III получен с выходом 71% действием KNH_2 на N-(2-хлораллил)-этиламин (IV) в жидком NH_3. Строение II подтверждено магнитно-резонансным спектром. Гидролиз II разб. HCl в присутствии 2,4-динитрофенилгидразина приводит к 2,4-динитрофенилгидразону хлорацетона, при гидролизе H_2SO_4 образуется *бис*-(2,4-динитрофенил)-озазон метилглиоксаля, т. пл. 302—304°, и неизвестное в-во с т. пл. 134—135°. Предполагается, что образование II из I и $NaNH_2$ может идти либо по схеме: I → CH_2=$CBrCH_2NC_2H_5$ → CH_2=CCH_2N-C_2H_5 II, либо более сложным путем, через промежуточно образующиеся III или CH_2=C=$CHNHC_2H_5$. 88 *мл* 70%-ного этиламина и 34 *г* 2,3-дихлорпропена осторожно нагревают до начала р-ции, кипятят еще 35 мин., охлаждают, добавляют 15 *г* NaOH, выход IV 52%, т. кип. 127—131°, $n^{25}D$ 1,4470. 18,7 *г* IV прибавляют за 10 мин. к KNH_2 (из 6,9 *г* K и 350 *мл* жидкого NH_3), перемешивают 8 час., упаривают до 75 *мл*, добавляют 100 *мл* воды, экстрагируют эфиром III, т. кип. 100,2—101°/742 *мм*, $n^{25}D$ 1,4315; хлоргидрат, т. пл. 181,2—182,5°; бромгидрат, т. пл. 164,1—165,1° (из абс. сп.-эф.). III гидрируется над Pt (из PtO_2) в N-этил-*н*-пропиламин.

А. Файнзильберг

11208. Синтез алифатических диалкиламиноалкоголей из производных тиофена. Гольдфарб Я. Л., Ибрагимова М. Б., Докл. АН СССР, 1957, 113, № 3, 594—597

С целью синтеза алифатич. диалкиламиноалкоголей типа $(C_2H_5)_2N(CH_2)_5R$ (I), (где **а** R = CH_2CH_2OH, **б** R = $CH_2(CH_2)_6OH$ и **в** R = $(CH_3)(C_2H_5)C(CH_2)_6OH$) действием окиси этилена на Li-производные аминов

типа (IIа—в) получают соответствующие аминоспирты тиофенового ряда (IIIа—в), которые при восстановительном обессеривании дают I. Аналогично из (IV) и окиси этилена получают (V) и затем (VI). Строение Li-производных, образующихся при действии *н*-C_4H_9Li

$(C_2H_5)_2NCH_2C{=}CHCH{=}CRS$ IIа—в, IIIа—в; $CH_2(CH_2)_4NCH_2$-$C{-}CHCH{=}CHS$ IV; $CH_2(CH_2)_4NCH_2C{=}CHCH{=}C(CH_2CH_2OH)S$ V; $CH_2(CH_2)_4N(CH_2)_7OH$ VI

IIа R = H, б R = $-CH_2C{=}CHCH{=}CHS$, в R = $-C(CH_3)(C_2H_5)$-$C{=}CHCH{=}CHS$, IIIа R = CH_2CH_2OH, б R = $-CH_2$-$C{=}CHCH{=}C(CH_2CH_2OH)S$, в R = $-C(CH_3)(C_2H_5)$-$C{=}CHCH{=}C(CH_2CH_2OH)S$

из II, а следовательно и строение I и VI доказаны независимым синтезом IIIа из 5-(β-ацетоксиэтил)-тиофенальдегида-2 (VII). К р-ру 0,14 моля 2-(β-оксиэтил)-тиофена (VIII) и 0,28 моля сухого C_5H_5N в 50 *мл* сухого C_6H_6 приливают по каплям при перемешивании 0,17 моля CH_3COCl, обрабатывают 100 *мл* ледяной воды, извлекают ацетат VIII (IX), выход 79%, т. кип. 115—117°/16 *мм*, $n^{20}D$ 1,5088, d_4^{20} 1,1303. 0,1 моля IX формилируют (см. Weston A. W., Michaels R. J., J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 1422) действием 0,09 моля N-метилформанилида и 0,09 моля $POCl_3$, выход VII 54,5%, т. кип. 178—180/15 *мм*, $n^{20}D$ 1,5511, d_4^{20} 1.2142; 2,4-динитрофенилгидразон т. пл. 200—201°. Из 0.35 моля VII, 0,106 моля 96%-ной HCOOH и 0.07 моля $(C_2H_5)_2NH$ (РЖХим, 1954, 19806; 1956, 78092) получают 1,7 *г* IIIа, т. кип. 162—165°/15 *мм*, $n^{20}D$ 1.5292; нафтилуретан т. пл. 65° (из гептана). Аналогично из тиофенальдегида-2 и пиперидина получают IV, выход 64,5%, т. кип. 102—104°/7 *мм*, $n^{20}D$ 1,5390, d_4^{20} 1,0443; йодметилат, т. пл. 160°, а из 5-(тенил-2)-тиофенальдегида-2 и $(C_2H_5)_2NH$ получают IIб, выход 68%, т. кип. 176—177,5°/7 *мм*, $n^{20}D$ 1,5641, d_4^{20} 1,0887; йодметилат, т. пл. 151.5—152.5 (из абс. сп.). 0,08 моля IIа или IV метилируют 0,08 моля *н*-C_4H_9Li, оксиэтилируют действием 0,12 моля CH_2CH_2O в описанных ранее условиях (РЖХим, 1956, 58045), гидролизуют, выделяют IIIа или V, выход 5,8 *г*, т. кип. 173—177°/8 *мм*, $n^{20}D$ 1,5520, d_4^{20} 1,1040; йодметилат, т. пл. 92—93° (из абс. сп.). Аналогично из IIб или IIв получают IIIб, выход 36,5%, т. кип. 198—204°/4 *мм*, т. пл. 48—49° (из петр. эф.); хлоргидрат *п*-нитробензоата, т. пл. 163 5—164° (из абс. сп.), или IIIв, т. кип. 233—236°/7 *мм*, $n^{20}D$ 1,5639, d_4^{20} 1,1045. Восстановительным обессериванием III (а, б, в) и V над скелетным Ni (нагревание 30—45 мин.) получены (указываются шифр соединения, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): **Iа**, 44,5, 129.5—130/9, 1,4569 ($n^{19}D$), —; **Iб**, 46, 175—178/7, 1,4611, 0,8691; **Iв**, 36, 190—192/7, 1,4650, 0,8662; **VI**, 50, 144—147/7, 1,4771, 0,9253. Из Iа и VI получены: хлоргидрат 7-хлоргептилдиэтиламина, т. пл. 85°, и хлоргидрат N-(7-хлоргептил)-пиперидина, т. пл. 148—148,5°. О. Нефёдов

11209. Получение 1,3-*бис*-диазоацетоуксусного эфира и превращение его в диазотетроновую кислоту. Вейганд, Бестман, Фриче (Darstellung von 1.3-Bis-diazo-acetessigester und Umwandlung in Diazotetronsäure. Weygand F., Bestmann H.-J., Fritsche H.), Z. Naturforsch., 1957, **12b**, № 8-9, 596 (нем.)

Раствор 5 *г* $N_2{=}C(COCl)COOC_2H_5$ (получен из диазоуксусного эфира и фосгена) и 10 *мл* абс. эфира добавляют по каплям в охлажд. эфирный р-р CH_2N_2 (из 16 *г* нитрозометилмочевины), через 2 часа эфир отгоняют, получают $N_2{=}C(COCHN_2)COOC_2H_5$ (I), т. пл. 53° (из эф. при —40°). 5 *г* I вносят в 40 *мл* 1 н. H_2SO_4, после прекращения выделения N_2 экстрагируют CH_2Cl_2, выход $N_2{=}CCOCH_2OCO$ 76,5%, т. пл. 93° (из сп.). И. Цветкова

11210. Синтез 1-замещенных 3-(γ-кетобутил)-2-тиомочевин из метилвинилкетона. Мурата, Араи, Сима (メチルビニルケトンから1-置-3-(-λ換ケトブチル)2-チオ尿素の合成. 村田二郎 新井秀男, 島重夫), 工業化學雑誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 3, 279—280 (японск.)

При действии NH_4SCN на метилвинилкетон (I) образуется 4-роданобутанон-2 (II). Последний при р-ции с аминами дает замещ. 3(γ-кетобутил)-тиомочевины. К р-ру 1,1 моля NH_4SCN в 120 *мл* воды при 10—15° добавляют 1 моль I и затем по каплям 92 *мл* 12 н. H_2SO_4 (т-ра не выше 40°), перемешивают 30—40 мин. при 20°, нейтрализуют $NaHCO_3$, выход II 70—80%, т. кип. 94—96°/6 *мм*, $n^{20}D$ 1,4940, d_4^{20} 1,1233; семикарбазон, т. пл. 171° (из сп.), 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 129—130° (из сп.). К р-ру 0,1 моля II в 20 *мл* спирта за 10 мин. при 5° добавляют 0,1 моля анилина, перемешивают 10 мин. при 20° и 20 мин. при 80°, выход 1-фенил-3-(γ-кетобутил)-2-тиомочевины (III) 63%, т. пл. 101—103° (из сп.); при проведении р-ции в присутствии 0,5 моля H_2SO_4 или HCl образуется 1,3-дифенилтиомочевина, т. пл. 152—152,5°. Аналогично III получены (приведены в-во, выход в %, т. пл. в °С (из сп.), семикарбазон, т. пл. (из сп.)): 1-(*о*-толил)-3-(γ-кетобутил)-2-тиомочевина, 96, 125 5—127,5, 177,5—178,5; 1-этил-1-фенил-3-(γ-кетобутил)-2-тиомочевина, 88, 79,—80,5, 161—162,5; 1-(α-нафтил)-3-(γ-кетобутил)-2-тиомочевина, 100, 133—133,5, —; 1-(β-нафтил)-3-(γ-кетобутил)-2-тиомочевина, 70, 139,5—141, —. Л. Яновская

11211. Каталитические превращения 1,1,2-триметилциклопропана в присутствии палладированного угля и активированного угля. Лукина М. Ю., Зотова С. В., Казанский Б. А., Докл. АН СССР, 1957, 114, № 4, 792—795

Найдено, что Pd/C в отсутствие H_2 (в токе N_2) при 220° вызывает ~ на 55% изомеризацию 1,1,2-триметилциклопропана (I) в смесь олефинов (II) (объемная скорость пропускания I 0,2 час$^{-1}$), причем разрывается преимущественно связь C_1—C_3 и в меньшей степени связь C_1—C_2 (связь C_2—C_3, разрывающаяся при гидрогенолизе, остается нетронутой). Из II после гидрирования над Pd/C при ~20° и перегонки получено ~45% 2,3-диметилбутана (III) и ~10% 2-метилпентана (IV) (выходы даны, считая на I). Над активированным углем (АУ) в тех же условиях I нацело переходил в II, гидрированием и перегонкой которой выделено ~80% III и ~20% IV. Над АУ в токе H_2 помимо изомеризации I в II происходило гидрирование II. Сделан вывод, что при гидрировании алкилциклопропанов (ЦП) наряду с гидрогенолизом трехчленного цикла идет и изомеризация ЦП в II с последующим их гидрированием. Поскольку конечные продукты обеих р-ций не одинаковы, гидрогенолиз ЦП не идет через промежуточную изомеризацию их в II. Л. Хейфиц

11212. Изучение синтетических пиретроидов. Часть VII. Восстановление хризантемдикарбоновых кислот $LiAlH_4$. Иноуэ, Оно (Studies on synthetic pyrethroids. Part VII. Reduction of chrysanthemum carboxylic acids by lithium aluminum hydride. Inouye Yuzo, Ohno Minoru), Bull. Afric. Chem. Soc. Japan, 1956, 20, № 1, 25—28 (англ.)

См. РЖХим, 1957, 48156.

11213. О взаимодействии тетраметилен- и пентаметилендимагнийбромидов с Δ^2-циклопентенилхлоридом. Платэ А. Ф., Станко В. И., Докл. АН СССР, 1957, 114, № 2, 339—342

Взаимодействие $BrMg(CH_2)_4MgBr$ с Δ^2-циклопентенилхлоридом (I) в присутствии Cu_2Cl_2 приводит к 1,4-ди-(Δ^2-циклопентенил)-бутану (II) (выход 51%, т. кип.

120,5°/7,5—8 *мм*, $n^{20}D$ 1,4838, d_4^{20} 0,8849) и 1-(Δ^2-циклопентенил)-бутену-3 (III) (выход 19%, т. кип. 150°/749 *мм*, $n^{20}D$ 1,4492, d_4^{20} 0,8120). Без добавки Cu_2Cl_2 выход II 47%. При аналогичном взаимодействии $BrMg(CH_2)_5MgBr$ с I (без добавки Cu_2Cl_2) образуются 1,5-ди-(Δ^2-циклопентенил)-пентан (IV) (выход 30%, т. кип. 151,5°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,4849, d_4^{20} 0,8920) и 1-(Δ^2-циклопентенил)-пентен-4 (V), (выход 16%, т. кип. 173°/745 *мм*, $n^{20}D$ 1,4561, d_4^{20} 0,8186). Строение III и V подтверждено гидрированием над скелетным Ni (75—80 *ат*, на холоду, в спирте) в *н*-бутилциклопентан и соответственно в *н*-амилциклопентан. Аналогичное гидрирование II и IV над скелетным Ni в ацетоне приводит к 1,4-дициклопентилбутану (т. кип. 108°/2,5—3 *мм*, $n^{20}D$ 1,46727, d_4^{20} 0,8606) и соответственно к 1,5-дициклопентилпентану (т. кип. 154—154,5°/12—12,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,46816, d_4^{20} 0,8604). Л. Хейфиц

11214. Каталитическая дегидрогенизация циклопентена. Шуйкин Н. И., Нарышкина Т. И., Докл. АН СССР, 1957, **114**, № 2, 351—353

Дегидрогенизация циклопентена (I) при 500—650° и 20 *мм* на катализаторе, состоящем из Al_2O_3, Cr_2O_3 и K_2O с молярным соотношением компонентов 42 : 7 : 1, приводит к циклопентадиену (II) с выходом до 58% (скорость пропускания I 1 час$^{-1}$). Наряду с дегидрогенизацией лишь незначительно протекают коксообразование и гидрокрекинг I, приводящий к газообразным продуктам преимущественно состава C_2 и C_3. С повышением т-ры от 500 до 650° содержание II возрастает, однако максим. выход II (58%) получен при 600°. I получен дегидратацией циклопентанола над $MgSO_4$ при 310—315°, т. кип. 44,5°/758 *мм*, $n^{20}D$ 1,4220, d_4^{20} 0,7714. Л. Хейфиц

11215. Синтез и каталитические превращения гем-замещенных цикланов. Новиков С. С., Хромов С. И., Назарова Т. С., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, № 5, 604—610

Синтезированы 1-метил-1-аллилциклопентан (I), 1-метил-1-пропилциклопентан (II), 1-метил-1-циклогексилциклогексан (III) и изучены каталитич. превращения II, III и 1-метил-1-этилциклопентана (IV) над 10%-ным Pd/C в токе H_2 при 320° (объемная скорость пропускания 0,2 час$^{-1}$). Установлено, что IV (т. кип. 121—122°, $n^{20}D$ 1,4272, d_4^{20} 0,7824), синтезированный из циклопентанона через 1-метил-1-хлорциклопентан (V), дает смесь 76% изооктанов (3-метил-3-этилпентан, 3-метилгептан и др.), 16,8% этилбензола (VI) и 7,2% *о*-, *м*- и *п*-ксилолов. II (т. кип. 143,9°/741 *мм*, $n^{20}D$ 1,4373, d_4^{20} 0,7851), полученный гидрированием I над Pt при 180°, переходит в смесь 8,15% пропилбензола, 8,15% дизамещ. бензолов, 81,9% изононанов (3-метил-3-пропилпентан (VII) и др.) и гомологов циклогексана (1,1,3-триметилциклогексан и др.). III (т. кип. 104,5—105°/9 *мм*, $n^{20}D$ 1,4824, d_4^{20} 0,8857), синтезированный взаимодействием 1-метилциклогексанола-1 с C_6H_6 в присутствии $AlCl_3$, дает смесь 58% дифенила, ~ 1% флуорена (VIII), 4% 1-метил-1-фенилциклогексана и 38% метилдифенилов. Сделан вывод, что основным направлением катализа II и IV является гидрогенолиз кольца и циклизация образующихся алканов в шестичленные цикланы, при этом в значительном кол-ве образуются также ароматич. углеводороды. III претерпевает дегидрогенизацию до ароматич. углеводородов; одновременно протекает деметилирование и в незначительной степени дегидроциклизация с образованием VIII. Сопоставлением превращений 5- и 6-членных гемзамещ. циклич. углеводородов показано, что связи С-атомов кольца с гем-атомами прочнее у циклопентанов, чем у циклогексанов. Расширение 5-членного цикла в II и III происходит в основном за счет С-атома CH_3-группы. I (т. кип. 53°/36 *мм*, $n^{20}D$ 1,4445, d_4^{20} 0,8093) получен конденсацией V с $CH_2{=}CHCH_2Cl$ в присутствии Mg. Приведены спектры комб. расс. VI и VII. С. Кустова

11216. К изучению диеновых систем. Получение и свойства 1-[циклогексен-(1′)-ил-(1′)]-2-циклогексилэтилена. Висконтини, Бургхерр (Zur Kenntnis der Diensysteme. Darstellung und Eigenschaften des 1-[Cyclohexen-(1′)-yl-(1)]-2-cyclohexyl-äthylens. Viscontini M., Burgherr H. P.), Helv. chim. acta, 1957, **40**, № 4, 881—886 (нем.)

Из циклогексилиденацетальдегида (I) и циклогексилмагнийбромида (II) синтезирован *транс*-1-(циклогексен-1′-ил)-2-циклогексилэтилен (III), строение и конфигурация которого подтверждены ИК- и УФ-спектрами. С малеиновым ангидридом I дает аддукт — ангидрид 3-циклогексил-4,10-дегидродекалиндикарбоновой-1,2 к-ты, т. пл. 107—108° (из бзл.-петр. эф.), который, по-видимому, имеет *эндо*-конфигурацию (все Н-атомы при 4 асимметрич. центрах находятся в *цис*-положении). I синтезирован: а) восстановлением метилового эфира циклогексилиденуксусной к-ты (IV — эфир, V — к-та) [получен из V и CH_2N_2, выход 20 *г* (из 18 *г* V), т. кип. 93—95°/17 *мм*] $LiAlH_4$ в циклогексилиденэтанол (VI) (выход 70%, т. кип. 93—95°/12 *мм*) с окислением последнего MnO_2 в ацетоне до I (выход 8 *г* (из 10 *г* VI), т. кип. 87°/12 *мм*; семикарбазон, т. пл. 203—204°); б) взаимодействием циклогексанона с Li и β-хлорвиниловым эфиром в жидком NH_3 в присутствии $Fe(NO_3)_3$ с последующим гидрированием образующегося 1-этоксиэтинилциклогексанола-1 (выход 30%, т. кип. 88—90°/0,15 *мм*) над катализатором Линдлара в присутствии хинолина до поглощения 1 моля H_2, выход I 40%. К эфирному р-ру II (из 10,5 *г* бромциклогексана и 1,6 *г* Mg) прибавляют р-р 8 *г* I в 50 *мл* эфира, после окончания р-ции кипятят 15 мин., оставляют на 2 часа и разлагают льдом и разб. H_2SO_4, выход III 3 *г*, т. кип. 80°/0,15 *мм*. Приведены кривые ИК- и УФ-спектров III и дициклогексилиденэтана и УФ-спектры IV и V. Л. Хейфиц

11217. Получение капролактама из циклогексанона и динитроэтана. Урбанский, Пётровский (On the preparation of caprolactam from cyclohexanone and dinitroethane. Urbański T., Piotrowski A.), Bull. Acad. polon. sci., 1957, Cl. 3, **5**, № 5, 543—544 (англ.; рез. русск.)

Капролактам (I) получен прибавлением р-ра 1,2-динитроэтана в CH_3COOH и циклогексанона (II) к конц. H_2SO_4 при 120—125° с послед. нейтрализацией NH_3; выход I (считая на II) ~ 72%. Л. Х.

11218. Отношение азина и фенилгидразона циклогексанона к окислителям. XI. Смирнов В. С., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 2, 528—530

При окислении азина циклогексанона H_2O_2 или водн. р-ром $KMnO_4$ в присутствии H_2SO_4 (нагревание 64 часа на водяной бане) образуются циклогексанон (I) и NH_3. Аналогичное окисление фенилгидразона I приводит к I, фенолу и NH_3. Сообщение X см. РЖХим, 1956, 61491. Л. Хейфиц

11219. Синтезы в группе эстрогенных гормонов. XIV. 2-замещенные производные 3-метилциклогексанонкарбоновой-3 кислоты. Адлерова, Новак, Протива (Synthetické pokusy ve skupině estrogenních hormonů. XIV. 2-substituované deriváty kyselin 3-methylcyklohexanon-3-karbonových. Adlerová Edita, Novák Ludvík, Protiva Miroslav), Chem. listy, 1957, **51**, № 3, 553—562 (чешск.)

Взаимодействием 4-карбэтокси-3-метилциклогексен-2-она-1 (I) с C_2H_5Br и C_2H_5ONa (кипячение 4 часа в спирте) синтезирован 2-этил-3-метил-4-карбэтоксициклогексен-2-он-1 (II), выход 75% (при применении $NaNH_2$ выход II 42%), т. кип. 139—143°/10 *мм*, кото-

рый при щел. гидролизе дает 2-этил-3-метилциклогексен-2-он-1 (III), выход 55%, т. кип. 89—95°/12 *мм*; семикарбазон (СК), т. пл. 186—189° (из водн. сп.); 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 226—227° (из C_5H_5N). С 70%-ным выходом III образуется также при кипячении II с CH_3COOH и H_2SO_4. Из I и $ClCH_2COOCH_3$ в C_6H_6 (16 час. кипячение) в присутствии $NaNH_2$ получают 2-карбоксиметил-3-метилциклогексен-2-он-1 (IV), выход 35%, т. кип. 171—176°/3 *мм*. Из жидкого IV с выходом 6,5% выделен кристаллич. IV, т. пл. 109—110° (из петр. эф.-эф.). Аналогично IV из I и $Cl(CH_2)_2COOC_2H_5$ получают 2-(β-карбоксиэтил)-3-метилциклогексен-2-он-1 (V), выход 42%, т. кип. 171—176°/3 *мм*; выход кристаллич. V 7,2%, т. пл. 78—79° (из петр. эф.). Из дигидрорезорцина (VI) и *изо*-C_4H_9OH в C_6H_6 в присутствии *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ получен 3-изобутоксициклогексен-2-он-1 (выход 53%, т. кип. 110—120°/0,6 *мм*), который с CH_3MgJ дает 3-метилциклогексен-2-он-1, выход 22%, т. кип. 80°/10 *мм*; ДНФГ, т. пл. 176—177° (из сп.). Метилированием VI по ранее описанному методу (Stetter H., Dierichs W., Chem. Ber., 1952, 85, 61) получают 2-метилциклогександион-1,3 (VII), т. пл. 205—206° (из водн. сп.), переведенный в 2-метил-3-изобутоксициклогексен-2-он-1 (выход 78%, т. кип. 98°/0,2 *мм*), который с CH_3MgJ дает 2,3-диметилциклогексен-2-он-1 (VIII), выход 55%, т. кип. 80—84°/10 *мм*; ДНФГ, т. пл. 198—199° (из этилацетата). Из VII и этиленгликоля получают 1,3-*бис*-этиленкеталь VII, выход 39%, т. кип. 137°/10 *мм*, который с 2,4-динитрофенилгидразином в спирте в присутствии HCl (к-ты) переходит в ДНФГ 1-этиленкеталя VII, т. пл. 163—164° (из сп.). Кипячением 3 часа р-ра 2,7 *г* VIII в 25 *мл* CH_3OH с р-ром 3,5 *г* KCN в 20 *мл* воды, прибавлением р-ра 2,8 *г* KOH в 50 *мл* воды, нагреванием 30 час. при 100° и подкислением получают 3,7 *г* неочищ. 3,2-диметилциклогексанонкарбоновой-3 к-ты (IX); ДНФГ, т. пл. 222° (из CH_3OH-этилацетата); метиловый эфир (из IX и CH_2N_2), выход 72%, т. кип. 120°/10 *мм*; ДНФГ, т. пл. 169° (из CH_3OH-этилацетата). Аналогично получают: 3-метил-2-этилциклогексанонкарбоновую-3 к-ту (X) (из III и KCN), выход 65%, т. пл. 137—138° (из эф.-CH_3OH); метиловый эфир (XI), выход 79—92,5%, т. кип. 142—143°/25 *мм*, 124—125°/20 *мм*, 92—93°/1 *мм*; СК XI, т. пл. 210—212° (из сп.); ДНФГ XI, т. пл. 141° (из сп.); 3-метил-2-карбоксиметилциклогексанонкарбоновую-3 к-ту (XII) (из IV и KCN), выход 65%, т. пл. 160—163° (из этилацетата-CH_3OH); метиловый эфир (XIII), выход 82%, т. кип. 130—132°/1,8 *мм*; ДНФГ XIII, т. пл. 184—185° (из C_6H_6); 3-метил-2-(β-карбоксиэтил)-циклогексанонкарбоновую-3 к-ту (XIV) (из V и KCN), выход 80%, т. пл. 119—123°; метиловый эфир (XV), выход 67%, т. кип. 135—142°/1 *мм*; ДНФГ XV, т. пл. 150,5—151,5° (из C_6H_6). Из XII и $HS(CH_2)_2SH$ под действием сухого HCl и $MgSO_4$ в диоксане при 0° получают тиокеталь XII, т. пл. 210—211° (из CH_3OH), обессеривание которого со скелетным Ni привело к маслянистому в-ву, строение которого не установлено. Восстановление XIII по Хуан-Минлону приводит к *транс*-2-метил-2-карбоксициклогексилуксусной к-те, т. пл. 171—173° (из петр. эф.-ацетона и водн. CH_3COOH). Однако ввиду возможности обращения конфигурации при восстановлении по Хуан-Минлону *транс*-конфигурацию X—XV нельзя считать доказанной. Сообщение XIII см. РЖХим, 1957, 63629. A. Emr

11220. **Циклогексиламин.** **Слёйс** (Cyclohexylamine. Sluis K. J. H. van), Chem. courant, 1957, 56, № 1804, 412—413 (гол.)

Обзор. хим. и физ. свойств $C_6H_{11}NH_2$, его применения в синтезе эмульгаторов, антикоррозийных покрытий, средств для вулканизации резины и др. С. К.

11221. **К химии бензолгликолей. III. О синтезе четырех стереоизомерных 3,4,5,6-тетраоксициклогексенов (кондуритов). Накадзима, Томида, Такэи** (Zur Chemie des Benzoglykols. III. Über die Synthese von vier stereoisomeren 3,4,5,6-tetrahydroxy-cyclohexenen (Konduriten). Nakajima Minoru, Tomida Ischiro, Takei Sankichi), Chem. Ber., 1957, 90, № 2, 246—250 (нем.): 防虫科學 Ботю кагаку, Scient. Insect Control, 1957, 22, № 2, 247—251 (японск.; рез. нем.)

Из диацетата *транс*-5,6-диоксициклогексадиена-1,3 (I) синтезированы четыре стереоизомерных 3,4,5,6-тетраоксициклогексана — кондурит-А (II), кондурит-В (III), кондурит-С (IV) и кондурит-Е (V). Обработкой I C_6H_5COOOH в р-ре $CHCl_3$ (3 дня при 0°) получают смесь 1,2- и 1,4-окисей (VI — смесь) (выход 1,3 *г* из 1 *г* I, т. кип. 122—127°/1 *мм*), которые нагреванием с водой в присутствии H_2SO_4 и последующим ацетилированием превращают в смесь тетраацетата V (VII) [выход 0,49 *г* из 1,54 *г* VI, т. пл. 152,5—153° (из сп.)] и тетраацетатов II и III (VIII — смесь), выход 1,42 *г*, т. кип. 162—163°/0,55 *мм*. Аммонолизом VII (~ 12 час. при 20°) получают V [выход 67,5%, т. пл. 179—180° (из сп.)], а аммонолизом 0,96 *г* VIII — 60 *мг* II, т. пл. 140—141° (из сп.), и 40 *мг* III, т. пл. 199—200° (из сп. осаждением бзл.). IV, выход 70%, т. пл. 148—149° (из сп.), получают аммонолизом соответствующего тетраацетата [т. пл. 92° (из CH_3OH)], синтезированного с выходом 34,5% окислением I водн. р-ром $AgClO_3$ и OsO_4 (4 дня при 20°, в темноте) с последующим ацетилированием. Гидрированием V над $Pd/BaSO_4$ в C_2H_5OH получают тетраоксициклогексан [выход 82%, т. пл. 209—210° (из сп.); дигидрат, т. пл. 79—91°], идентичный описанному ранее (РЖХим, 1953, 4548), что свидетельствует о ННПЭЭП-конформации V. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 66038. С. Кустова

11222. **Изучение реакции Манниха и синтезы на ее основе. Жакье, Мусрон, Буайе** (Recherches sur la réaction de Mannich. Applications synthétiques. Jacquier Robert, Mousseron Max, Boyer Simone), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 11-12, 1653—1666 (франц.)

Исследована ориентация $(CH_3)_2NCH_2$-группы при образовании оснований Манниха (ОМ) некоторых метилциклоалкилкетонов, алифатич., жирноароматич. и α,β-ненасыщ. алициклич. кетонов. Некоторые ОМ применены в диеновом синтезе в качестве диенофила. Показано, что ОМ α,β-ненасыщ. кетонов циклизуются в замещ. циклопентеноны или расщепляются с выделением исходного кетона. Получены следующие ОМ [перечисляются исходный кетон, ОМ, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. пикрата (ПК)]: $(CH_3)_2CHCOCH_3$, $(CH_3)_2CHCO(CH_2)_2N(CH_3)_2$ (I), 60, 76—80/20, 118—119 (из сп.); $(CH_3)_2CHCH_2COCH_3$, $(CH_3)_2CHCH_2CO(CH_2)_2N(CH_3)_2$ (II), 40, 86—90/20, 99—100 (из сп.); $(CH_3)_2C{=}CHCOCH_3$, $(CH_3)_2C{=}CHCO(CH_2)_2N(CH_3)_2$ (III), 55, 85—90/20, 100—101; циклогексилацетон, 1-диметиламино-4-циклогексилбутанон-3 (IV), 75, 138—140/20, 104—105 (из сп.); ацетилциклобутан, 1-диметиламино-3-циклобутилпропанон-3 (V), 70, 100—101/18, 125—126 (из сп.); ацетилциклопентан, смесь 1-диметиламино-3-циклопентилпропанона-3 (VI) и 1-диметиламинометил-1-ацетилциклопентана (VII), 55, 105—110/20, ПК VII, т. пл. 121—122° (из сп.), ПК VI, т. пл. 105—106° (из сп.); 1-фенил-1-циклопентилпропен-1-он-3, стирил-(1-диметиламиноциклопентил-1)-кетон (VIII) [т. пл. 52—53° (из петр. эф.)], 25, 180/20, 147—148 (из сп.); 1-ацетилциклопентен, 1-диметиламино-3-(циклопентен-1′-ил-1′)-пропанон-3 (IX), 30, 112—115/12, 97—98 (из бзл.); 1-фенилбутанон-3, смесь 1-диметиламино-5-

фенилпентанона-3 (X) и 2-диметиламинометил-1-фенилбутанона-3 (XI), 75, 143—147/15, ПК X, т. пл. 91—92° (из сп.), ПК XI, т. пл. 133—134° (из сп.); 1-фенилпентанон-3 (XII), 1-фенил-4-диметиламинометилпентанон-3 (XIII), 60, 158—160/20, 106—107 (из сп.); 1-фенил-2-метилбутанон-3, 1-фенил-2-метил-5-диметиламинопентанон-3 (XIV), 60, 143—145/20, 150—151 (из сп.); 1-фенилпентен-1-он-3 (XV), 1-фенил-4-диметиламинометилпентен-1-он-3 (XVI), 40, 168—172/20, 157—158 (из сп.); 1-фенил-2-метилпентанон-3 (XVII), 1-фенил-2,4-диметил-5-диметиламинопентанон-3 (XVIII), —, —, —; 1-фенил-2-метилбутен-1-он-3, 1-фенил-2-метил-5-диметиламинопентен-1-он-3 (XIX), 40, 169—172/20, 141—142 (из сп.); 1-фенил-2-метилпентен-1-он (XX), 1-фенил-2,4-диметил - 5-диметиламинопентен - 1-он-3 (XXI), 50, 169—170, 149—150 (из сп.); циклогексен-2-он-1 (XXII), 6-диметиламинометилциклогексен-2-он-1 (XXIII), 45, 105—106/18, 130—131 (из сп.); 3-метилциклогексен-2-он-1 (XXIV), 6-диметиламинометил-3-метилциклогексен-2-он-1 (XXV), 80, 124—125/20, 135—136 (из сп.); 5-изопропенил-2-метилциклогексен-2-он-1 (XXVI), 6-диметиламинометил-5-изопропенил-2-метилциклогексен-2-он-1 (XXVII), 50, 132—135/17, 123—124 (из сп.); 6-изопропил-3-метилциклогексен-2-он-1 (XXVIII), 6-диметиламинометил-6-изопропил-3-метилциклогексен-2-он-1 (XXIX), —, 158—160/20, 142 (из сп.); 1-ацетил-2-метилциклогексен-2 (XXX) или 1-ацетил-2-метилциклогексен-1, 3-диметиламино-1-(2′-метилциклогексен-1′-ил-1′)-пропанон-1 (XXXI), 55, 134—135/20, 105—106 (из сп.); 3-метилциклогексанон, 3-метил-6-диметиламиноциклогексанон, 65, —, —; стирилциклогексилкетон (XXXII), стирил-(1-диметиламинометилциклогексил-1)-кетон (XXXIII) [т. пл. 90—91° (из петр. эф.)], 60, —, 188 (из сп.); стирилизопропилкетон (XXXIV), 1-диметиламино-2,2-диметил-5-фенилпентен-4-он-3 (XXXV), 80, 175—176/17, 162—163 (из сп.); стирилизобутилкетон (XXXVI), 1-фенил-5-метил-4-диметиламинометилгексен-1-он-3 (XXXVII), (т. пл. 69—70° (из петр. эф.)), 75, —, 182—183 (из сп.); стирилгексагидробензилкетон (XXXVIII) 5-диметиламино-1-фенил-4-циклогексилпентен-1-он-3 (XXXIX) (т. пл. 69—70° (из петр. эф.)), 80, —, 156—157 (из сп.). *Трет*-бутилстирилкетон не дает ОМ. **VI** не конденсируется с C_6H_5CHO. **XII** (т. кип. 129—131°/20 *мм*, два 2,4-динитрофенилгидразона (ДНФГ), т. пл. 144—145° (из бзл.-сп.) и т. пл. 87—88° (из сп.)) получен гидрированием **XV**, а **XVII** [т. кип. 140—142/20 *мм*, т. пл. 84—85° (из сп.); ДНФГ, т. пл. 170—171 (из бзл.-сп.)] — гидрированием **XX**, т. кип. 140—145/20 *мм*, т. пл. 30° (из водн. сп.); ДНФГ, т. пл. 176—177° (из бзл.-петр. эф.). **XXXVIII** получен из $C_6H_{11}COCH_3$ и C_6H_5CHO, выход 90%, т. пл. 39—40° (из петр. эф.); ДНФГ, т. пл. 218—219° (из бзл.-сп.). Строение **I** доказано превращением в 3-изопропилциклогексен-2-он при действии ацетоуксусного эфира. Строение **III** — превращением в **II** при гидрировании. Строение **IV** — гидрогенолизом йодметилата **IV** в 1-циклогексилбутанон-2 [т. кип. 102—104°/20 *мм*; ДНФГ, т. пл. 121—122° (из сп.)], полученный также встречным синтезом из $C_6H_{11}CH_2MgCl$ и C_2H_5CHO. Строение **V** — гидрогенолизом его йодметилата в 1-циклобутилпропанон-1 [выход 20%, т. кип. 145—150°; ДНФГ, т. пл. 152—153° (из бзл.-сп.)], полученный также встречным синтезом из C_2H_5MgBr и амида циклобутанкарбоновой к-ты. Строение **VI** — образованием при гидрировании **IX**. Строение **VII** — превращением в **VIII** при действии C_6H_5CHO. Строение **X** — образованием из 1-фенил-5-диметиламинопентен-1-она-3 при гидрировании, а также гидрогенолизом йодметилата **X** в **XII**. Строение **XI** — образованием при гидрировании 1-фенил-2-диметиламинобутен-1-она-3 (XL), а также гидрогенолизом йодметилата **XI** в 1-фенил-2-метилбутанон-3. Строение **XIII** и **XVI** доказано гидрогенолизом их йодметилатов в 1-фенил-4-метилпентанон-3; ДНФГ, т. пл. 145°. Строение **XIV** и **XIX** — аналогичным превращением в 2-метилзамещ. **XII**, а строение **XVIII** и **XXI** — аналогичным превращением в 1-фенил-2,4-диметилпентанон-3. Строение **XXV** доказано гидрированием в 3,6-диметилциклогексен-2-он-1 (**XLI**), полученный также встречным синтезом из йодметилата 4-диэтиламинобутанона-2 и Na-производного этилового эфира α-ацетилпропионовой к-ты. Строение **XXIX** доказано аналогичным превращением в 6-изопропил-3,6-диметилциклогексен-2-он-1 (**XLII**), т. кип. 130—131°/20 *мм*; ДНФГ, т. пл. 91—92° (из сп.). Строение **XXXI** — превращением в 1-(2′-метилциклогексен-1′-ил-1)-пропанон-1 (**XLIII**) [т. кип. 112—113°/20 *мм*; два ДНФГ с т. пл. 114—115° (из сп.) и т. пл. 99—100° (из петр. эф.); семикарбазон (СК), т. пл. 198—199° (из сп.)], полученный также встречным синтезом из 1-метилциклогексена и $(C_2H_5CO)_2O$ с последующей изомеризацией образующегося 2-метил-1-пропионил-циклогексена-2 [т. кип. 98—100/15 *мм*; СК, т. пл. 169—170° (из сп.)] в **XLIII**. Взаимодействием ОМ с бутадиеном (6—8 час., 160—180° в $C_6H_5CH_3$) получены следующие циклич. кетоны (перечисляются ОМ, полученный кетон, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. ДНФГ в °С): 1-диметиламинобутанон-3, ацетилциклогексен-3, 75, 78/20, 141—142; 2-метил-5-диметиламинопентанон-3, циклогексен-3-ил-1-изопропилкетон, 30, 95/20, 140—141; 1-диметиламино-2-метилбутанон-3, 1-метил-1-ацетилциклогексен-3 (**XLIV**), 40, 80/20, 105—106; 1-диметиламино-2-метилпентанон-3, 1-метил-1-пропионилциклогексен-3 (**XLV**), 40, 90/20, 110—111; 1-диметиламино-2-метил-3-фенилпропанон-3, 1-метил-1-бензоилциклогексен-3 (**XLVI**) (т. пл. 117—118°), 40, —, 132—133 [СК, т. пл. 156—157° (из бзл.-петр. эф.)]; 1-диметиламино-2-фенилбутанон-2 (**XLVII**), 1-фенил-1-ацетилциклогексен-3 (**XLVIII**) (т. пл. 62°), 70, —, 111—112 [СК, т. пл. 191—192° (из сп.)]; 1,2-дифенил-3-диметиламинопропанон-1, 1-бензоил-1-фенилциклогексен-3 (**XLIX**) (т. пл. 78—79°), 45, —, —; **XXV**, 3-метилспиро-[5,5]-ундекадиен-3,9-он-5 (**L**) (т. пл. 40—41°), 50, 145—146/20, 141—142; 6-диметиламинометил-3-метилциклогексанон-1, 3-метилспиро-[5,5]-ундецен-9-он-5 (**LI**), 60, 145/20, 130—131. Гидрированием **XLIV, XLV, XLVI, XLVIII, XLIX** соответственно получены (перечисляются продукт гидрирования, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. ДНФГ в °С): 1-метил-1-ацетилциклогексан, 81—82/20, 128—129 (СК, т. пл. 180°); 1-метил-1-пропионилциклогексан, 91—93/20, 77—78; 1-метил-1-бензоилциклогексан, 115—118/0,1, 170; 1-фенил-1-ацетилциклогексан, —, два ДНФГ, т. пл. 135—136° и 102—103° (оксим, т. пл. 135—136°; СК, т. пл. 217—218°); 1-фенил-1-бензоилциклогексан (т. пл. 75—76°), —, — (оксим, т. пл. 173—174). **L** при восстановлении дает **LI**. Строение **XLIV, XLV, XLVI** доказано встречным синтезом из 1-метил-1-формилциклогексена-3 и RMgBr ($R = CH_3$, C_2H_5 и C_6H_5 соответственно) с последующим окислением образующегося спирта. Некоторые ОМ, имеющие $(CH_3)_2NCH_2$-группу у первичного или вторичного С-атома, при действии смеси HCOOH с H_3PO_4 превращаются в замещ. циклопентеноны, которые, по мнению авторов, получаются через промежуточно образующиеся дивинилкетоны [за счет отщепления $(CH_3)_2NH$] или через карбониевый ион $—CH{=}CR'CO{-}CHR''CH_2^+$. Получены следующие замещ. циклопентеноны (перечисляются ОМ, продукт р-ции, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. ДНФГ в °С): **XVI**, 3-фенил-5-метилциклопентен-2-он-1 (т. пл. 38—39°), 45, —, 204—205; **XIX**, 2-метил-3-фенилциклопентен-2-он-1 (т. пл. 51—52), 50, —, 218—220, **XXI**; 2,5-диметил-3-фенилциклопентен-2-он-1, 30, 140/5, 177—178; β-диметиламинопропионилциклопентен-1, бицикло-[3,3,0]-октен-1(5)-он-2, 15, 118—120/15, 196—197; β диметиламинопропионилциклогексен-1, бицикло-[3,4,0]-нонан-1(5)-он-2, 45, 130—132/20,

235—237. При действии смеси $HCOOH$ и H_3PO_4 на ОМ, имеющие $(CH_3)_2NCH_2$-группу у третичного или вторичного С-атома, получаются исходные кетоны; **XXXIII**, **XXXVII**, **XXXIX** дают при этом соответственно **XXXII**, **XXXVI**, **XXXVIII**, а **XXXV** превращается в **XXXIV**; наряду с **XXXIV** образуется формиат 1-фенил-4,4-диметилпентен-1-он-3-ола-5 (**LII**) [т. кип. 191—194°/15 *мм*, т. пл. 72—73° (из петр. эф.)], который при действии 2,4-динитрофенилгидразина дает ДНФГ 1-фенил-4,4-диметилпентен-1-он-3-ола-5 (**LIII**), т. пл. 151—152° (из сп.). **LII** при гидролизе превращается в 5,5-диметил-2-фенилтетрагидро-γ-пирон (**LIV**); ДНФГ, т. пл. 162°. Сравнительным исследованием УФ-спектров насыщ. и ненасыщ. кетонов и их ОМ установлено, что введение $(CH_3)_2NCH_2$-группы к насыщ. С-атому оказывает батохромный эффект, а к ненасыщ. С-атому — гипсохромный эффект. Приведены кривые УФ-спектров **XXXI**, ацетилциклогексана и 1-ацетилциклогексена. УФ-спектры **VIII**, **XXII—XXXI**, **XXXIII**, **XL—XLIII**, **XLVII**, **LII—LIV**.

В. Дашунин

11223. **Перегруппировки, катализируемые кислотами. Сообщения 2, 3. Изучение реакции Риттера. Части 1, 2.** Жакье, Кристоль (Réarrangements acidocatalysés (2e mémoire). Étude de la réaction de Ritter (Ire partie). Réarrangements acidocatalysés — 3e mémoire. Étude de la réaction de Ritter (2e partie). Jacquier Robert, Christol Henri), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 4, 596—600; 600—610 (франц.)

II. Циклоалкиламины и алифатич. амины получены по Риттеру из спиртов общих ф-л $CH_2(CH_2)_{n-2}CROH$ (R = H, алкил или циклогексил) или R′R″R‴ COH (R′, R″, R‴ — алкилы) и KCN в присутствии H_2SO_4. Образование этих аминов, как правило, не сопровождается перегруппировками, а также сужением или расширением цикла, что объяснено устойчивостью промежуточного карбониевого иона за счет гиперконьюгации. Получены следующие циклоалкиламины общей ф-лы $CH_2(CH_2)_{n-2}CRNH_2$ (**I**) [перечисляются R, *n*, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. пикрата (ПК) в °С, т. кип. N-диметилпроизводного **I** (**II**) в °С, т. пл. ПК **II** в °С]: CH_3, 6, 60, 49/20, 112—113, 66/20, 229—230 (из сп.) [стифнат (СФ) **II**, т. пл. 214—215° (из сп.)]; C_2H_5, 6, 60, 64/18, 194—195, 87/20, 216—217 (из сп.) (СФ **II**, т. пл. 199—200); *н*-C_3H_7, 6, 50, 91/25, 185—186 (из сп.), 111/30, 164—165 (из сп.); циклогексил, 6, 40, 139/18, —, 154/18, 161—162 (из сп.) [дибензоильное производное (ди-БП) **I**, т. пл. 143—144° (из бзл.-петр. эф.); СФ **II**, т. пл. 170—172° (из сп.)]; CH_3, 5, 30, 138, —, 63/20, 250—253 (разл.) [ди-БП **I**, т. пл. 122—123° (из бзл.-петр. эф.)]; C_2H_5, 5, 50, 48/20, —, 72/20, 232—233 (из сп.) [ди-БП **I**, т. пл. 116—117° (из бзл.-петр. эф.); СФ **II**, т. пл. 233—235° (из сп.)]; *н*-C_3H_7, 5, 56, 62/18, 208—209 (из сп.), 83/18, 172—173; CH_3, 7, 50, 72/18, —, 92/18, 203—204 (из сп.) [ди-БП **I**, т. пл. 111—112° (из бзл.); СФ **II**, т. пл. 197—198° (из сп.)]; CH_3, 4, 33, 83, —, —, — [ди-БП **I**, т. пл. 140—141° (из бзл.)]; H, 5, 28, 108, —, 135—137, 177—178; C_2H_5, 7, 28, 95/20, —, 110/20, 160—161; H, 6, 40, 138, 157—158, 73/20, 176 [ди-БП **I**, т. пл. 149° (из бзл.-петр. эф.)]; H, 8, 20, 80/20, —, 92/20, 184—185 (из сп.) [СФ **II**, т. пл. 196—198° (из сп.)]. В отличие от ряда других спиртов циклогептанол образует по Риттеру с выходом 35% смесь из 40% аминоциклогептана (**III**) (БП, т. пл. 127—128°) и 60% 1-метил-1-аминоциклогексана; БП, т. пл. 100—101°. Строение **III** доказано встречным синтезом из циклогептанона по Лейкарту, выход 60%, т. кип. 60°/18 *мм*; БП, т. пл. 127—128° (из бзл.); N-диметилпроизводное **III** (**IV**), т. кип. 79°/20 *мм*; ПК **IV**, т. пл. 184°; СФ **IV**, т. пл. 193—194° (из сп.). Строение **I** (R = CH_3, *n* = 6) подтверждено встречным синтезом по схеме: 1-метилциклогексен-3-карбоновая-1 к-та (из бутадиена и $CH_2{=}C(CH_3)COOH$) → 1-метилциклогексанкарбоновая к-та (**V**) → амид **V** → **I**. К 0,1 моля спирта (или соответствующего олефина) в 50—80 *мл* $(C_4H_9)_2O$ и 0,25 моля KCN добавляют по каплям 30 *мл* конц. H_2SO_4 при 40—45°, через 1 час выливают на лед, подщелачивают, формамидное производное извлекают эфиром и гидролизуют кипячением 2 часа с двойным объемом конц. HCl. **II** получены по методу Скита — Рольфа.

III. Циклоалкиламины и алифатич. амины получены по Риттеру, как указано выше, из некоторых цикланолов, вторичных алифатич. спиртов и циклоалкилзамещ. алифатич. спиртов. Превращение в этом случае сопровождается перегруппировкой, а иногда и расширением цикла с образованием амина с NH_2-группой у третичного С-атома, что объяснено на основе теории резонанса и J-напряжения (Brown H. C. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 212). Из спиртов общей ф-лы $CH_2(CH_2)_{n-3}CH(OH)HCR$ (**VI**) (R = алкил или циклогексил) получены амины строения **I**. **VI** (R = CH_3, *n* = 5; R = CH_3, *n* = 6; R = C_2H_5, *n* = 6; R = циклогексил, *n* = 6; R = CH_3, *n* = 7) дают соответствующие амины **I** с выходом 17—40%. *Транс*-3-метилциклогексанол (а также смесь, содержащая 90% *транс*-изомера или 25% *транс*- и 75% *цис*-изомера) дает **I** (R = CH_3, *n* = 6), выход 40%, и небольшое кол-во 3-метил-1-аминоциклогексана. 4-метилциклогексанол с выходом 7,5% превращается в **I** (R = CH_3, *n* = 6). 2-метилбутанол-2 и метилизопропилкарбинол превращаются по Риттеру в 2-метил-2-аминобутан, т. кип. 80°, выход 60%; *трет*-бутилметилкарбинол и 2,3-диметилбутанол-2 дают 2-амино-2,3-диметилбутан, выход 40%, т. кип. 115°; ПК, т. пл. 188—189° (из бзл.-этилацетата): БП, т. пл. 77—78° (из петр. эф.). Метилэтилкарбинол, 3,3-диметилциклогексанол и 1-метил-1-оксиметилциклогексан (**VII**) в р-цию не вступают. Спирты ф-лы $CH_2(CH_2)_{n-2}CH$-$CH(OH)R$ (**VIII**) в случае *n* = 4 и 5 с расширением цикла превращаются в амины **I**. Из **VIII** (R = CH_3, *n* = 4; R = CH_3, *n* = 5 и R = *н*-C_3H_7, *n* = 5) с выходом 40—45% соответственно получены следующие **I** (R = CH_3, *n* = 5; R = CH_3, *n* = 6 и R = *н*-C_3H_7, *n* = 6, т. кип. 80°/28 *мм*; ПК, т. пл. 185—186°). **VIII** в случае *n* = 6 и 7 превращаются в **I** без расширения цикла. Из **VIII** (R = H, *n* = 6; R = CH_3, *n* = 6; R = C_2H_5, *n* = 6; R = CH_3, *n* = 7) получены соответственно **I** [R = CH_3, *n* = 6 (выход 5%); R = C_2H_5, *n* = 6 (выход 30%); R = C_3H_7, *n* = 6 (выход 40%); R = C_2H_5, *n* = 7 (выход 15%)]. 1-циклогексилпропанол-2 дает не ожидаемый 1-циклогексил-2-аминопропан (**IX**), а **I** (R = *н*-C_3H_7, *n* = 6), выход 6%. **IX** [т. кип. 90°/18 *мм*; ПК N-диметилпроизводного, т. пл. 156—157° (из сп.)] получен восстановительным аминированием циклогексен-1-илацетона над скелетным Ni в CH_3OH, насыщ. NH_3. Смесь стереоизомерных 1,2-диметилциклогексанолов дает по Риттеру смесь стереоизомерных 1-амино-1,2-диметилциклогексанов (**X** — смесь) с выходом 72%, которая получается с невысоким выходом и из 2,2-диметилциклогексанола (**XI**) и содержит в этом случае главным образом тот диастереоизомер из **X**, ПК которого имеет т. пл. 215—216° (из бзл.-сп.). Диметилциклопентилкарбинол и 1-изопропилциклопентанол также превращаются в **X** с выходами 20 и 15% соответственно. (1-метилциклопентил)-метилкарбинол вместо ожидаемого (1-метилциклопентил-1)-1-аминоэтана (**XII**) также дает **X** с выходом 20%. **X** переведена в смесь N-диметилпроизводных, из которой получены ПК с т. пл. 217—218° и 170—171°. **XII** [N-диметиламинопроизводное (**XIII**), т. кип. 83°/20 *мм*; ПК **XIII**, т. пл. 159—160° (из сп.); СФ **XIII**, т. пл. 143—144° (из сп.)] получен из 1-метилциклопентилацетона либо восстанови-

тельным аминированием над скелетным Ni в р-ре NH_3 в CH_3OH, либо по Лейкарту. То, что при превращении по Риттеру из **XI** получается **X** [N-диметилпроизводное (**XIV**), т. кип. 83°/20 *мм*; ПК **XIV**, т. пл. 217—218°; СФ **XIV**, т. пл. 198—199°], а не ожидаемый 1-амино-2,2-диметилциклогексан (**XV**), доказано синтезом **XV** [т. кип. 60°/20 *мм*; ПК, т. пл. 194—196° (из бзл.-сп.); N-диметилпроизводное (**XVI**), т. кип. 73°/18 *мм*; ПК **XVI**, т. пл. 210—211° (из сп.); СФ **XVI**, т. пл. 201—202° (из сп.)] из 2,2-диметилциклогексанона по Лейкарту. Смесь стереоизомерных 1,2-диметилциклогептанолов, т. кип. 87°/15 *мм* (получена из 2-метилциклогептанона и CH_3MgBr), 1-метилциклогексилметилкарбинол (т. кип. 94;/18 *мм*), диметилциклогексилкарбинол и 1-изопропилциклогексанол дают каждый смесь диастереоизомеров 1-амино-1,2-диметилциклогептана, выход 40, 15, 40, 40% соответственно, т. кип. 78°/18 *мм*; эта смесь превращена в смесь N-диметилпроизводных, из которых выделены ПК с т. пл. 190—191° (из сп.) и 170—172° (из сп.). **VI** (R = CH_3, $n = 7$), т. кип. 83—84°/16 *мм*, получен с выходом 75% восстановлением 2-метилциклогептанона $LiAlH_4$. **VII** [т. кип. 101°/20 *мм*; фенилуретан, т. пл. 62° (из петр. эф.); 3,5-динитробензоат, т. пл. 77—78° (из петр. эф.)] получен либо восстановлением 1-метилциклогексанкарбоновой к-ты $LiAlH_4$, либо гидрированием 1-метил-1-формилциклогексена-3 над скелетным Ni. 1-метил-1-диметиламинометилциклогексан [т. кип. 75°/20 *мм*; ПК, т. пл. 165—166° (из сп.)] синтезирован либо из 1-метилциклогексанкарбоновой-1 к-ты через ее N-диметиламид с последующим восстановлением $LiAlH_4$, либо из 1-метил-1-формилциклогексана по Лейкарту. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 1234. В. Д.

11224. О свойствах и получении циклогептен-1-илнитрометана. Экштейн, Саха, Урбанский (On the properties and preparation of 1-cycloheptenylnitromethane. Eckstein Z., Sacha A., Urbański T.), Bull. Acad. polon. sci., 1957, Cl. 3,5, № 2, 213—218, XVIII (англ.; рез. русск.)

Суберон (I) взаимодействует в присутствии пиперидина (II) с нитрометаном (III), давая циклогептен-1-илнитрометан (IV). Выход **IV** при комнатной т-ре через 12 дней 7,2%, при 50° через 18 дней 14,2%, а при 24-часовом нагревании **I** с **III** (в соотношении 1 : 3) в р-ре C_6H_6 в присутствии **II** с удалением образовавшейся воды получают **IV** с выходом 64%, т. кип. 84—85°/1,4—1,6 *мм*, $n^{20}D$ 1,4896, d^{20} 1,0600. Строение **IV** подтверждено ИК-спектром. Приведены кривые ИК- и УФ спектров **IV**. Н. Кологривова

11225. Синтез 2,7-дизамещенных тропонов путем ароматизации. Леонард, Миллер, Берри (The synthesis of 2,7-disubstituted tropones via aromatization. Leonard Nelson J., Miller Lee A., Berry James W.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 6, 1482—1485 (англ.)

Разработан метод получения 2,7-дизамещ. тропонов (**I**) изомеризацией с одновременной ароматизацией соответствующих замещ. 2,7-диарилиденциклогептанонов (**II**) над 10%-ным Pd/C при 280° в триэтиленгликоле. Исходные **II** получены конденсацией циклогептанона с ароматич. альдегидами по описанному методу (Cornubert R. и др., Bull. Soc. chim. France, 1938, [5] **5**, 1501). Этим методом синтезированы следующие симметричные **II** (перечисляются заместитель в положении 2 и 7, выход в %, т. пл. и т. пл. динитрофенилгидразона в °C): C_6H_5CH, —, 106,5—108 (из сп.), 205—206 (из этилацетата); *n*-$CH_3C_6H_4CH$, —, 129,5—130 (из сп.), —; *n*-$(CH_3)_2CHC_6H_4CH$, 43, 116—117 (из сп.), —; *n*-$CH_3OC_6H_4CH$, 53, 119—120 (из сп.), —; 3,4-$(CH_3O)_2$-C_6H_3CH, 44, 163,5—164 (из сп.), —; 3,4-метилендиоксибензилиден, 47, 137,5—138 (из сп.), —; *n*-$(CH_3)_2NC_6H_4CH$, 25, 200—201 (из сп.), —; 1-$C_{10}H_7CH$, 40, 136—136,5 (из сп.), —; 2,3-$(CH_3O)_2C_6H_3CH$, 53, 98,5—99,5 (из сп.), —; *o*-ClC_6H_4CH, 53, 104—105 (из этилацетата), —; 2-фурфурилиден, 75, 147—148 (из CH_3OH), —; $C_6H_5CH{=}CHCH$, 26, 207—208 (из этилацетата), —. Из этих **II** синтезированы следующие **I** (перечисляются заместитель в положении 2 и 7, выход в %, т. пл. в °C): $C_6H_5CH_2$, 16, 64—65 (из пентана); *n*-$CH_3C_6H_4CH_2$, 57, 139—140 (из эф.); *n*-$(CH_3)_2CHC_6H_4$-CH_2, 12, 117—118 (из сп.); *n*-$CH_3OC_6H_4CH_2$, 22, 122—122,5 (из сп.); 3,4-$(CH_3O)_2C_6H_3CH_2$, 25, 148,5—149 (из сп.); 3,4-метилендиоксибензил, 28, 127—128 (из сп.); *n*-$(CH_3)_2NC_6H_4CH_2$, 6, 162—163 (из сп.). Для доказательства строения **I** проведено гидрирование 2,7-дибензилтропона (**III**) и 2,7-дибензилиденциклогептанона (**IV**), которое привело к 2,7-дибензилциклогептанону (в первом случае поглотилось 3, а во втором — 2 моля H_2). Попытки получить **I** другими путями не удались. Присоединение HBr к **IV** с последующим дегидробромированием образующегося дибромпроизводного (выход 76%, т. пл. 163,5—164,5° (разл.)) привело не к ожидаемому **III**, а к исходному **IV**. Ацилоиновая циклизация кеталя (**V**), полученного из диэтилового эфира γ-оксопимелиновой к-ты и этиленгликоля (т. кип. 115—116°/0,3 *мм*, $n^{19}D$ 1,4480), вместо ожидаемого 8-оксо-9-окси-1,4-диоксаспиро-(4,6)-ундекана привела к 8-оксо-1,4-диоксаспиро-(4,5)-декану, т. пл. 73—74,5° (**VI**). При аналогичной циклизации кеталя диэтилового эфира γ-оксопробковой к-ты и этиленгликоля (**VII**) (т. кип. 121—125°/0,15 *мм*, $n^{20}D$ 1,4502) получен 8-оксо-1,4-диоксаспиро-(4,6)-ундекан (**VIII**), выход 39%, т. кип. 102°/1,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4828. Приведены ИК-спектры **V** — **VIII**, всех полученных **II** и некоторых **I** [R = $C_6H_5CH_2$, *n*-$CH_3C_6H_4CH_2$, *n*-$CH_3OC_6H_4CH_2$, *n*-$(CH_3)_2CHC_6H_4CH_2$, 3,4-$(CH_3O)_2C_6H_3CH_2$, 3,4-метилендиоксибензил, *n*-$(CH_3)_2NC_6H_4CH_2$], а также УФ-спектры некоторых **II** (R = C_6H_5CH, *o*-ClC_6H_4CH, 2-фурфурилиден и $C_6H_5CH{=}CHCH$). В. Красева

11226. О некоторых случаях «*экзо*-присоединения». Получение циклопентандиальдегида-1,3 и его применение в конденсации Робинзона — Шёпфа. Альдер, Вирц, Коппельберг (Über einige Fälle von «*Exo*-Addition» Darstellung des Cyclopentan-1,3-Dialdehyds und seine Verwendung zur Kondensation nach Robinson — Schöpf. Alder Kurt, Wirtz Hans, Koppelberg Horst), Liebigs Ann. Chem., 1956, **601**, № 1-3, 138—154 (нем.)

Изучены несколько новых примеров «*экзо*-присоединения», подтверждающих общность этого правила для р-ций производных бицикло-(1,2,2)-гептена (**I**). При каталитич. гидрировании норкамфоры (**II**) и ее оксима ранее (Alder K., Stein G., Liebigs Ann. Chem., 1936, **525**, 183, 221) получены α-(*эндо*)-норборнеол (**III**) и соответственно α-(*эндо*)-норборниламин. Аналогично протекает восстановление **II** в **III** (выход 90%, т. пл. 149°) с помощью $LiAlH_4$, а при применении Na в спирте образуется **III**, содержащий небольшую примесь *экзо*-изомера. Восстановление норкамфохинона $LiAlH_4$ или гидрирование его в этилацетате над скелетным Ni привело к 2-(*эндо*)-, 3-(*эндо*)-диоксинорборнилану (**IV**) [выходы сответственно 85% и колич., т. пл. 210—211° (из этилацетата-лигр.); ацетонат, выход 85%, т. кип. 78°/11 *мм*], идентичному приготовленному диеновой конденсацией циклопентадиена (**V**) с виниленкарбонатом с последующими гидрированием и омылением (РЖХим, 1953, 6388) и отличному от 2-(*экзо*)-, 3-(*экзо*)-изомера, синтезированного гидроксилированием **I** (Bartlett P. D., Bavley A., J. Amer. Chem. Soc., 1938, **60**, 2416). При попытке приготовить *транс*-2,3-диоксинорборнилан окислением **I** HCOOOH происходила перегруппировка Вагнера — Меервейна и был получен 2-(*экзо*), 7-(*син*)-диоксинорборнилан (**VI**) (выход 65%), т. пл. 176—178°), идентичный образующемуся при действии HNO_2 на *бис*-хлоргидрат

транс-2,3-диаминонорборнилана, выход 31%. Конфигурация VI (сближенность OH-групп) установлена р-цией с *n*-нитробензальдегидом (VII) в ксилоле в присутствии *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$, приведшей к образованию соответствующего циклич. ацеталя [выход колич., т. пл. 96—97° (из лигр.)], который при кипячении с 50%-ной CH_3COOH вновь дает VI. Авторы полагают, что VI получается путем последовательных *экзо*-присоединения одной OH-группы, промежуточного образования циклич. карбониевого иона, перегруппировки и *экзо*-присоединения второй OH-группы. Конденсация 2-карбметоксибицикло-[1,2,2]-гептадиена-2,5 (VIII), приготовленного из метилового эфира пропиоловой к-ты и V (выход 68%, т. кип. 80—83°/12 *мм*), с малоновым эфиром (IX) по Михаэлю, также идет по правилу *экзо*-присоединения и приводит к 3-(*эндо*)-карбметоксибицикло-[1,2,2]-гептен-5-ил-[2-(*экзо*)]-малоновому эфиру (X). Конфигурация X установлена омылением 20%-ным р-ром KOH в соответствующую трикарбоновую к-ту [т. пл. 175° (разл.; из этилацетата)] с последующим гидрированием над скелетным Ni в предельную трикарбоновую к-ту [т. пл. 178° (разл.; из этилацетата-лигр.)] и декарбоксилированием (180°, 2 часа) в 3-(*эндо*)-карбоксибицикло-[1,2,2]-гептил-[2-*экзо*)]-уксусную к-ту (XI), т. пл. 123° (из этилацетата). Конфигурация XI подтверждена заведомым синтезом всех четырех возможных стереоизомеров: *эндо*, *эндо*-к-ты (XII), т. пл. 137° (из воды), — окислением дигидро-*эндо*-бициклопентадиена; *экзо*, *эндо*-к-ты, т. пл. 111° (из воды),— изомеризацией XII; *экзо*, *экзо*-к-ты (XIII), т. пл. 161° (из этилацетата),— окислением дигидро-*экзо*-бициклопентадиена и XI — изомеризацией XIII. Для образования X предложен ионный механизм. Аналогично приготовлены продукты конденсации VIII с метилмалоновым эфиром [выход 43%, т. кип. 185—190°/12 *мм*; при омылении дает соответствующую трикарбоновую к-ту, т. пл. 178° (разл.; из этилацетата-лигр.)] и с ацетоуксусным эфиром, выход 86%, т. кип. 123°/0,45 *мм*; последний при гидрировании дает предельное соединение с т. кип. 136—138°/0,65 *мм*, превращающееся при кислотном расщеплении в XI. Гидрирование гомо-Ψ-пельтьерина в CH_3OH над скелетным Ni (60°, 120 *ат*) протекает по правилу *экзо*-присоединения и приводит к гомогранатанолу-3α [выход 93%, т. кип. 90—95°/0,02 *мм*; пикрат, т. пл. 243—244° (из сп.)], тогда как восстановление его $LiAlH_4$ или Na в спирте идет в пространственно противоположном направлении с образованием гомогранатанола-3β (XIV), выходы соответственно 87% и 89%, т. кип. 94—96°/0,05 *мм*; пикрат, т. пл. 218—220° (из сп.). Доказательство конфигурации XIV (сближенность OH-и >NCH_3-групп) осуществлено расщеплением его $KMnO_4$ по известному методу (Ciamician G., Silber P., Ber., 1894, 27, 2855) в норгомогранатанол-3β (XV) [выход 88%, т. пл. 141° (из этилацетата)], который при кипячении с VII в C_6H_5Cl отщеплял воду и давал соответствующий тетрагидро-*м*-оксазин, т. пл. 101°, нагреванием в CH_3OH с вычисленным кол-вом пикриновой к-ты превращенный в пикрат исходного XV, т. пл. 202—204°. Конфигурация XIV подтверждена также методом миграции ацильной группы (РЖХим, 1953, 8550): хлоргидрат XV (т. пл. 295—296° (из сп.- эф.)) при обработке избытком CH_3COCl дал хлоргидрат O-ацетилноргомогранатанола-3β (XVI) [т. пл. 252—253° (из сп.-эф.)], а при обработке XV вычисленным кол-вом $(CH_3CO)_2O$ получен N-ацетилноргомогранатанол-3β (XVII) [т. пл. 97—98° (из этилацетата-лигр.); хлоргидрат, т. пл. 156—160°]; нейтрализация XVI 0,1 н. р-ром NaOH приводит к XVII. Окислением IV $(CH_3COO)_4Pb$ в C_6H_6 (т-ра не выше 25°) получен циклопентандиальдегид-1,3 (XVIII) (выход 72%, т. кип. 104°/11 *мм*, $n^{20}D$ 1,4696, d_4^{20} 1,0731), при конденсации с CH_3NH_2 и ацетондикарбоновой к-той (XIX) по Робинзону — Шёпфу давший 6,9-эндометилен-гомо-Ψ-пельтьерин (XX), конфигурация которого не установлена. Восстановление XX Na в спирте привело, вероятно, к 6,9-эндометилен-гомогранатанолу-3β, т. пл. ~ 75°. Смесь 55 *г* III, 30 *мл* парафинового масла, каталитич. кол-ва KOH и ~ 5 *г* скелетного Ni нагревают 6 час. при 180° и получают II, выход 95%, т. кип. 68—72°/12 *мм*, т. пл. 90—92°. Смесь метанольного р-ра тритона-B (из 2 *г* соответствующего хлоргидрата), 138 *г* VIII и 160 *г* IX нагревают 12 час. при 100°, выдерживают 8 дней при ~ 20° и получают X, выход 65%, т. кип. 127—128°/0,17 *мм*. Р-р 20 *г* XVIII в 100 *мл* CH_3COOCH_3 обрабатывают 30 *г* $CH_3NH_2 \cdot HCl$ и 50 *г* XIX в водн. р-ре в присутствии CH_3COONa, выдерживают 3 дня и после отгонки CH_3COOCH_3, прибавления NH_4OH и экстрагирования получают XX, выход 70%, т. пл. 106° (из эф.-петр. эф.). В. Андреев

11227. Получение 1,2,3,4,7,7-гексахлорбицикло-(2,2,1)-гептадиена-2,5 конденсацией гексахлорциклопентадиена с ацетиленом. Платэ А. Ф., Тарасова Г. А., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, № 7, 873—875

Конденсацией гексахлорциклопентадиена (I) с C_2H_2 под давлением (8—11 час. при 120—145°, начальное давление C_2H_2 15 *ат*) получен 1,2,3,4,7,7-гексахлорбицикло-(2,2,1)-гептадиен-2,5 (II) — исходный продукт для синтеза инсектицидов изодрина и эндрина; выход II 16—46%, т. кип. 125—126°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,5550, d_4^{20} 1,6606. Выход I увеличивается с повышением т-ры от 120 до 145°. Полученный ранее (Hyman J. и др., Бельг. пат., 498176, 15, 01, 51) конденсацией I с C_2H_2 твердый продукт не является II. Л. Хейфиц

11228. Восстановленные циклические соединения. Часть II. Синтез 1,1'-ацетоксивинилциклогексена и его реакции с некоторыми диенофилами. Анселл, Брукс (Reduced cyclic compounds. Part II. The synthesis of 1,1'-acetoxyvinylcyclohexene and its reactions with some dienophils. Ansell M. F., Brooks G. T.), J. Chem. Soc., 1956, Nov., 4518—4524 (англ.)

Действием изопропенилацетата (I) на 1-ацетилциклогексен (II) получен 1,1'-ацетоксивинилциклогексен (III), выход 84%. Строение III подтверждено его УФ-спектром. При действии малеинового ангидрида (IV) на III образуется ангидрид 4-ацетокси-Δ^4-октагидронафталиндикарбоновой-1,2 к-ты (V — к-та), дегидрированием которого методом исчерпывающего бромирования получен ангидрид 4-ацетоксинафталиндикарбоновой-1,2 к-ты (VI). На основании правила Альдера — Штейна, с учетом условий получения, авторы приписывают ангидриду V *син-цис*-конфигурацию. Взаимодействие V с 2,4-динитрофенилгидразином приводит к 2,4-динитрофенилгидразону (ДНФГ) полуэфира 4-кетодекагидронафталиндикарбоновой-1,2 к-ты (VII — к-та). Омыление ангидрида V дает V. При обработке V CH_2N_2 образуется диметиловый эфир V. При кислотном или щел. гидролизе V или ангидрида V образуется VII, строение которой подтверждается ИК-спектром. VII с CH_2N_2 образует диметиловый эфир VII (VIII). VIII наряду с монометиловым эфиром VII (IX) получается также действием CH_3OH и H_2SO_4 на ангидрид V. III реагирует с бензохиноном (X), давая 9-ацетокси-$\Delta^{2,9(14)}$-декагидро-1,4-дикетофенантрен (XI), строение которого доказано восстановлением $LiAlH_4$ и последующими дегидратированием и дегидрированием в фенантрен. XI приписывается *син-цис*-конфигурация (ср. РЖХим, 1956, 35825). При взаимодействии III с 2,6-ксилохиноном (XII) образуется 9-ацетокси-$\Delta^{2,9(14)}$-декагидро-3,12-диметил-1,4-дикетофенантрен (XIII), строение которого доказано превращением в 3-метилфенантрен (XIV) и встреч-

ным синтезом XIV. УФ-спектр XIII сходен с УФ-спектром XI. Омыление XIII дает Δ^2-додекагидро-3,12-диметил-1,4,9-трикетофенантрен (XV). При восстановлении XIII Zn в CH_3COOH образуется 9-ацетокси-$\Delta^{9(14)}$-додекагидро-3,12- диметил-1,4- дикетофенантрен (XVI). 62 *г* II прибавляют (15 мин.) к кипящей смеси 1050 *мл* I и 9,5 *г* *п*-$CH_3C_6H_4SO_3H$. Из остатка после отгонки дистиллята (40,5 часа) выделяют III, выход 83,7%, т. кип. 66°/0,7 *мм*, $n^{20}D$ 1,4990. 0,029 моля IV в 30 *мл* C_6H_6 прибавляют к 0,03 моля III в 30 *мл* C_6H_6 (3 дня при $\sim$20°, кипячение 1 час), выделяют ангидрид V, выход 67%, т пл. 84—86° (из эф.). ДНФГ моноэтилового эфира VII (получен из V), т. пл. 126° (из сп.), 0,5 *г* ангидрида V кипятят с водой (до растворения + 30 мин.), получают V, т. пл. 190—202°; диметиловый эфир V, т. пл. 98—98,5° (из петр. эф.). ДНФГ VIII, т. пл. 222,5—223,5° (из метилацетата) получен из диметилового эфира V. 0,4 *г* ангидрида V кипятят (15 мин.) с 20 *мл* 0,1 н. NaOH, подкисляют, выделяют VII, т. пл. 191—195° (из ацетона петр. эф.). VIII, т. пл. 74—75°. 6,5 *г* ангидрида V в 125 *мл* CH_3OH, содержащем 5 *г* конц. H_2SO_4, кипятят 42 часа, получают VIII, выход 3,9 *г*. Из щел. вытяжки выделяли IX, выход 2,8 *г*, т. пл. 145—146° (из бзл.). К 3 *г* ангидрида V в лед. CH_3COOH прибавляют 7,3 *г* Br_2 в лед. CH_3COOH при 115°, нагревают (200—220°, 20 час.), получают VI, выход 1,4 *г*, т. пл. 184—186 (из бзл.); монометиловый эфир VI, т. пл. 137—138° (из бзл.). 2,2 *г* X в 20 *мл* C_6H_6 прибавляют к 5 *г* III в 20 *мл* C_6H_6, содержащем немного гидрохинона (XVII) (6 дней при 20°, кипячение 1 час), получают 3,2 *г* XI, т. пл. 118—120° (из эф.). 16,6 *г* III, 12 *г* XII и 0,4 *г* XVII в 130 *мл* абс. спирта кипятят 21 час, получают XIII, выход 13,1 *г*, т. пл. 112—113° (из петр. эф.). 1 *г* XIII кипятят со смесью 125 *мл* CH_3OH, 0,5 *мл* конц. H_2SO_4 и 40 *мл* воды 4 часа, получают XV, выход 0,6 *г*, т. пл. 154—159° (из петр. эф.). 1 *г* Zn-пыли прибавляют при 20° к 1 *г* XIII в 50 *мл* лед. CH_3COOH, получают XVI, выход 0,6 *г*, т. пл. 136—137° (из CH_3OH). 4-метилциклогексанол конденсируют с фенилэтилмагнийбромидом и полученный 4-метил-1-фенилэтилциклогексанол-1 превращают (действием 85%-ной H_2SO_4) в 1,2,3,4,9,10,11,12-октагидро-3-метилфенантрен (XVIII), т. кип. 86°/0,1 *мм*, $n^{12}D$ 1,5406. XVIII дегидрируют Se (320°, 15 час.) в XIV. Приведены ИК-спектр VI и УФ-спектры III, XI, XIII, XV. Часть I см. РЖХим, 1957, 8174. В. Антонов

11229. Азуленальдегиды и азуленнитрилы. Трейбс, Хибш, Нейперт (Über Azulen-aldehyde und -nitrile. Treibs W., Hiebsch A., Neupert H.-J.), Naturwissenschaften, 1957, **44**, № 12, 352 (нем.)

Взаимодействием гвайазулена, изогвайазулена и ветивазулена с N-формил-N-метиланилидом или $HCON(CH_3)_2$ в C_6H_6 в присутствии $POCl_3$ синтезированы гвайазулен-3-альдегид (I), т. пл. 83—84° (из петр. эф.), изогвайазулен-1-альдегид (II), т. пл. 124—125° (из петр. эф.), и ветивазулен-1-альдегид (III), т. пл. 57—58° (из петр. эф.). Отщеплением воды от оксимов I—III получены соответствующие нитрилы. В видимых спектрах I—III наблюдается гипсохромный сдвиг по сравнению с самими азуленами; у нитрилов этот сдвиг меньше. Приведены видимые спектры I—III. Л. Хейфиц

11230. О би- и полициклических азуленах. XXVIII. Реакции окисления азуленов. Трейбс (Über bi- und polycyclische Azulene, XXVIII. Oxydations—reaktionen an Azulenen. Treibs Wilhelm), Chem. Ber., 1957, **90**, № 5, 761—764 (нем.)

Кипячение 24 часа гвайазулена (I) с SeO_2 в ацетоне приводит главным образом к дигвайазулениловому эфиру (II), т. пл. 200—210° (из циклогексана), в котором азуленовые остатки соединены с O через $C_{(3)}$-атом; наряду с II образуется незначительное кол-во гвайазуленилового альдегида (III), т. пл. 88,5—89,5° (из петр. эф.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 281° (из CH_3OH). При окислении I O_2 (24 часа при 60°) также образуется незначительное кол-во II. Строение II подтверждено УФ- и видимыми спектрами. Омыление II щелочами и к-тами уже при 20° приводит к изомеризации образующегося азуленового спирта в ненасыщ. кетон, что сопровождается разрушением азуленового скелета. Окислением I $KMnO_4$ в ацетоне без нагревания получен 2,3-диоксигвайазулен (IV), т. пл. 173—174°, из которого действием $(CH_3)_2SO_4$ получен диметиловый эфир. Попытки получить монооксиазулен (V) омылением доступного соответствующего эфира всегда приводили к изомеризации и разрушению азуленового скелета, что авторы объясняют легкостью изомеризации V в карбонильные соединения. Окислением 4,7-диметилазулена $KMnO_4$ получен с небольшим выходом соответствующий диоксиазулен. Приведены видимые спектры II—IV. Для сравнения получены УФ- и видимый спектры 3-ацетилгвайазулена и 3-бензоилгвайазулена, т. пл. 121,5° (из петр. эф.-циклогексана), синтезированного с выходом 70% конденсацией I с C_6H_5COCl в присутствии $AlCl_3$. Сообщение XXVII см. РЖХим, 1957, 63440. В. Красева

11231. Исследование реакций присоединения и обменного присоединения. IV. Ода, Номура, Танимото, Нисимура (Research upon joint reaction and transjointing. (IV). Oda Ryohei, Nomura Motoaki, Tanimoto Shigeo, Nishimura Tsunehiko), Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ., 1956, **34**, № 4, 224—234 (англ.)

В продолжение предыдущей работы (РЖХим, 1957, 19036) исследованы р-ции между: а) R_2NCH_2OR' (I) и C_6H_5NCO (II), что приводит к $R_2NCH_2N(C_6H_5)COOR'$, легко гидролизующемуся на R_2NH, CH_2O и $C_6H_5NHCOOR'$ (III); б) основаниями Манниха и II, при этом в случае $C_6H_5COCH_2CH_2N(CH_3)_2$ (IV) образуется $C_6H_5COCH_2CH_2N(C_6H_5)CON(CH_3)_2$, который при гидролизе превращается в $C_6H_5NHCON(CH_3)_2$ (т. пл. 130—134°), $C_6H_5COCH_3$ и CH_2O; в) I и $CH_2{=}CO$ (V) в присутствии $ZnCl_2$, р-ция приводит к $R_2NCH_2CH_2COOR'$ (VI) и $R_2NCH_2CH_2CONR_2$ (VII); г) $(R_2N)_2CH_2$ (VIII) и V, образуется VII; д) I и окисью этилена (IX), получается $R_2NCH_2OCH_2CH_2CH_2OR'$ (X), $R_2NCH_2OCH_2CH_2OCH_2OR'$ (XI) и т. д.; е) I и $C_6H_5CH{=}CH_2$ (XII), где после гидролиза получено $R_2NCH_2CH_2CHOHC_6H_5$ (XIII); ж) $ClCH_2OR$ (XIV) и II с образованием $ROCH_2N(C_6H_5)COCl$ (XV); з) XV и $C_6H_5NH_2$, дающая $C_6H_5NHCONHC_6H_5$; и) $C_6H_5CONHCH_2SO_3Na$ (XVI) и $C_6H_5CONH_2$ (XVII) с образованием $(C_6H_5CONH)_2CH_2$ (XVIII); аналогично XVIII, из XVI и *о*-$C_6H_4(CO)_2NH$ (XIX) получают *о*-$C_6H_4(CO)_2NCH_2NHCOC_6H_5$ (XX), а из XVI и карбазола (XXI) — N-(бензоиламидометил)-карбазол (XXII). При смешении I, $R = C_2H_5$, $R' = C_4H_9$ (Ia), и II образуется тример II. Если смешение компонентов (по 0,1 моля) производят в присутствии 1 *г* $ZnCl_2$, разгонкой продукта экзотермич. р-ции выделяют 14 *г* фракции с т. кип. 135—148°/5 *мм*, гидролизом которой конц. HCl при $\sim$100° с последующей экстракцией эфиром получают III, $R = C_4H_9$ (IIIa), выход 92,3%, а из водн. слоя выделяют 94,6% $(C_2H_5)_2NH \cdot HCl$ (XXIII). Аналогично, из I ($R_2N = OC_4H_8N$, $R' = C_4H_9$) получают 96,3% IIIa и 87,1% $OC_4H_8N \cdot HCl$. К 0,3 моля I ($R = R' = C_2H_5$) в 70 *мл* безводн. эфира при охлаждении прибавляют 0,35 моля $ZnCl_2$ и при 4—6° пропускают V $\sim$ 35 мин., оставляют на $\sim$ 12 час., выливают в 220 *мл* 15%-ного NH_4OH, экстрагируют эфиром, перегонкой экстракта получают 5 *г* фракции (а), т. кип. 47—49°/9 *мм*, и 10,5 *г* фракции (б), т. кип. 98—113°/7 *мм*; перегонкой части фракции а, не раствори-

мой в HCl, получают $C_2H_5OCH_2CH_2COOC_2H_5$, т. кип. 70—71°/17,5 *мм;* кислый р-р фракции **а** подщелачивают содой, из эфирного экстракта выделяют **VI** (R = = R' = C_2H_5), выход 2,5 *г*, т. кип. 75—76°/11,5 *мм;* йодметилат, т. пл. 77—81°; из фракции **б** получают **VII**, R = C_2H_5 (**VIIa**), т. кип. 103—106°/6 *мм;* пикрат, т. пл. 68—71°. **VIIa** кипятят 2,5 часа с разб. HCl, получают **XXIII** и **VI** (R = C_2H_5, R' = H); хлоргидрат (ХГ), т. пл. 130—136°. Аналогично, из **I** и **V** получают **VI** и **VII** (перечисляются R_2N, R', выход **VI** в %, т. кип. **VI** в °C/*мм*, выход **VII** в %, т. кип. **VII** в °C/*мм*): $(C_2H_5)_2N$, C_2H_5, 9,72, 75—76/11,5, 35,2, 103—106/6; $(C_2H_5)_2N$, C_4H_9, 9,95, 93,5—94,5/8, 20, 103—105/6; OC_4H_8N, C_4H_9, 14, 117—118/10, 3,5, —(т. пл. 89—93°); $C_5H_{10}N$, C_4H_9, 18,8, 101—102/5,5, 53,6,— (т. пл. 37—41°). Аналогично, из **VIII** и **V** (по 1 молю), в присутствии 2,5 моля $ZnCl_2$, получают **VII** (указаны R_2N, выход **VII** в %, т. кип. в °C *мм*, т. пл. в °C): $(C_2H_5)_2N$, 40, 103—106/6, —; OC_4H_8N, 57,9, 187—189/7,5, 89—93; $C_5H_{10}N$, 77,4, 148—155/7, 37—42. В смесь 160 *г* **Ia** и 26 *г* **IX** при < 10° пропускают 106 *г* BF_3, размешивают 30 час. при ~ 20°, медленно выливают в 30%-ный NaOH, экстрагируют эфиром, получают **X** (R = C_2H_5, R' = C_4H_9), т. кип. 76,5—77°/6 *мм*, и **XI** (R = C_2H_5, R' = C_4H_9), т. кип. 116°/6 *мм*. Аналогично, из 64 *г* **Ia**, 21 *г* **XII** и 48 *г* BF_3 получают **XIII** (R = C_2H_5), выход 12 *г*, т. кип. 83—87°/7 *мм*. 0,1 моля **XIV**, 40 *мл* безводн. эфира и 0,2—0,5 *г* $ZnCl_2$ смешивают с 0,1 моля **II** в ~ 30 *мл* эфира при 3—7°, размешивают 1 час, оставляют при ~ 20° на ~ 12 час., перегонкой получают **XV** (перечисляются R, выход в %, т. кип. в °C/*мм*): CH_3, 5, 113—115/5, 115—120/6, 120—125/7; C_2H_5, 4,5, 116—117/4,5, 121—123/5,5; C_4H_9, 4, 131—134/6. 18 *г* **XVII**, 7 *г* **XVI** и 1 *г* Na в небольшом кол-ве CH_3OH нагревают 5,5 часа при 190—200°, непрореагировавшие в-ва экстрагируют ~ 100 *мл* воды, получают **XVIII**, выход неочищ. ~ 6,3 *г*, т. пл. 219—219,5° (из сп.). Аналогично, из **XVI** и **XIX** получают **XX**, выход неочищ. 51%, т. пл. 183—184°, а из **XVI** и **XXI** получают **XXII**, выход неочищ. 49%, т. пл. 199—199,5°. **I** и **VIII** синтезируют по ранее описанному методу (Stewart T. D., J. Amer. Chem. Soc., 1932, **54**, 4176); для **I** приводятся R_2N,R', т. кип. в °C/*мм*: $(C_2H_5)_2N$, C_2H_5, 131,5—132,5/760; **Ia**, 71—72/18; OC_4H_8N, C_4H_9, 104,5—107/18; $C_5H_{10}N$, C_4H_9, 103—105/20; для **VIII** приводятся R_2N, т. кип. в °C/*мм:* $(C_2H_5)_2N$, 166—167/760; OC_4H_8N, 129—132/12; $C_5H_{10}N$, 100,6/12. 36 *г* **XVII** и 80 *г* $CH_2O \cdot NaHSO_3$ нагревают 30 мин. при 180—199°, выход **XVI** 37,5 *г* (из воды, затем из водн. сп.).

В. Скородумов

11232. **Синтез циклических и арилалифатических углеводородов, их вязкость и температура застывания. Петров А. Д.** (Synthèse des hydrocarbures cycliques et arylaliphatiques leur viscosité et leurs températures de congélation. Pétrov A. D.), Rev. Inst. franç. pétrole, 1956, **11**, № 12, 1600—1610 (франц.; рез. англ., исп.)

Изучена зависимость точки застывания и вязкости от строения для ряда новых ароматич. и алициклич. углеводородов. Установлено, что с увеличением числа циклов, содержащихся в молекуле, вязкость возрастает; увеличение мол. веса в ряду три- и тетразамещ. CH_4, как правило, вызывает снижение т-ры застывания. Показано, что температурные изменения вязкости для углеводородов различных классов становятся резче вблизи точек плавления; по мере удаления от точек застывания коэф. вязкости сближаются. Приведены схемы синтеза изученных углеводородов. И. Леви

11233. **Аномальные реакции при алкилировании ароматического ядра. Цукерваник И. П.**, Успехи химии, 1957, 26, № 9, 1036—1059

Обзор. Библ. 160 назв.

11234. **Превращения *н*-бутилбензола в присутствии никельглиноземного катализатора в условиях повышенных температур и давлений водорода. Шуйкин Н. И., Бердникова Н. Г.**, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 4, 485—489

Изучено действие H_2 на *н*-$C_4H_9C_6H_5$ (I) на 30%-ном Ni/Al_2O_3 (РЖХим, 1953, 156). При 20 и 50 *ат* и 350—465° происходит частичный или полный гидрогенолиз боковой цепи с образованием C_6H_6, $CH_3C_6H_5$, $C_2H_5C_6H_5$ и $C_3H_7C_6H_5$; при повышении т-ры глубина превращения I увеличивается с 21,8 до 92%; повышение давления H_2 способствует разрыву C—C-связей в боковой цепи **I**; наблюдаются также р-ции гидрирования ядра, сжатия 6-членного цикла в 5-членный, и гидрогенолиз последнего; образование $(CH_3)_2C_6H_4$, $CH_3C_6H_4C_3H_7$, $(C_2H_5)_2C_6H_4$ и нафталина. 250 *г* I гидрируют при различных т-рах и давлениях H_2 с объемной скоростью 0,8 $г^{-1}$ при мол. отношении $H_2:I = 5:1$ в установке проточного типа. Катализаты подвергают фракционированию; отдельные фракции хроматографируют на силикагеле, отделяя деароматизированную часть, в которой оптич. путем устанавливают наличие и кол-ва метилциклопентана, циклогексана и изомерных гексанов. Ароматич. углеводороды идентифицируют окислением до соответствующих кислот. В Скородумов

11235. **Синтезы некоторых замещенных бензилйодидов и родственных соединений. Касл, Рибсомер** (The synthesis of some substituted benzyliodides and related compounds. Castle Raymond N., Riebsomer J. L.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 1, 142 (англ.)

Синтезированы $RC_6H_4CH_2J$ ранее описанными методами (см. РЖХим, 1955, 13918). Приведены R, т. пл. в °C: *о*-F,— (т. кип. 71—74°/0,4 *мм*); *о*-Cl, 26—27; *о*-Br, 47,5—48,5; *о*-J, 71—74; *м*-Cl, —. 2,6-$Cl_2C_6H_3CH_2J$ (т. пл. 71—72,5°) синтезирован действием конц. HJ на 2,6-$Cl_2C_6H_3CH_2OH$, т. пл. 97—98,5°, который получен восстановлением 2,6-$Cl_2C_6H_3CHO$ (I) $LiAlH_4$. Обработкой 229,5 *г* 2,6-$Cl_2C_6H_3CHCl_2$ водно-спирт. р-ром $AgNO_3$ получают 61 *г* **I**, т. пл. 71—72,5°. В. Смит

11236. **Изучение жидкофазного окисления воздухом. Сообщение I. Жидкофазное окисление фенилциклогексана кислородом и разложение гидроперекиси 1-фенилциклогексана. Акиёси, Тасиро, Канаяма** (フエニルシクロヘキッンの液相酸素酸化と1- フエニルシクロヘキシルハイドロパーオキサイドの分解. 秋吉三郎, 田代直秀, 金山純久), 工業化學雜誌, Kōgyō кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, **60**, № 3, 268—272 (японск.)

Окисление фенилциклогексана в жидкой фазе O_2 (т-ра выше 100°) приводит к образованию гидроперекиси 1-фенилциклогексана (I). Конц-ия I при 110° за 28 час. достигает 20%; при 120° 20%-ная конц-ия I достигается за 12 час.; при 130° за 4,5 часа — 18%; при 135° за 3 часа — 15%. Продление времени р-ции окисления по достижении максим. конц-ии I для каждой данной т-ры приводит к снижению конц-ии I за счет разложения. Проведение процесса окисления в присутствии щел. эмульгаторов повышает конц-ию **I** до 30%. Добавки 0,5% перекиси бензила, 0,01% нафтионата Co, 0,5% фенола снижают предельную конц-ию **I**. Хроматографированием реакционной смеси на силикагеле удается сконцентрировать I до 70—80%-ной. Разложение I посредством 55%-ной H_2SO_4 (50—55°, 12 мин.) приводит к образованию фенола и циклогексанола. Восстановление I посредством $FeSO_4$ (55—60°, 4 часа, 15 мин.) дает *н*-амилфенилкетон; восстановление посредством Na_2SO_3 в тех же условиях привело к 1-фенилциклогексанолу. Л. Яновская

11237. **Конденсация циклогексанола с анизолом и фенетолом. Абдурасулева А. Р.**, УзССР Фанлар Акад. докладлари, Докл. АН УзССР, 1957, № 7, 39—42 (рез. узб.)

Изучена конденсация циклогексанола (I) с анизолом (II) и фенетолом (III) в присутствии $AlCl_3$. К смеси 1 моля II и 0,12 моля I за 1,5 часа прибавляют 0,1 моля $AlCl_3$, нагревают за 3 часа до 90—95° и через 3 дня при ~ 20° получают смесь циклогексиланизолов (ЦА) с выходом 90%. При предварительном пропускании в реакционную смесь HCl (газа) (2 часа) р-ция проходит при 40—45° и завершается за 6 час. при 20°. Выход ЦА составляет 85%. ЦА состоит на 75—80% из *о*-циклогексиланизола, т. кип. 103—104°/2 *мм*, 135—136°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,5308, d_4^{20} 1,004; выделенный *n*-циклогексиланизол имеет т. пл. 57—58° (из сп.), т. кип. 114—115°/2 *мм*, 139—140°/12 *мм*. Аналогично из 1 моля III, 0,1 моля I и 0,1 моля $AlCl_3$ получают с выходом 14,6% циклогексилфенол и с выходом 80% смесь циклогексилфенетолов, состоящую в основном из ортоизомера с т. кип. 116—117°/5 *мм*, 127—128°/7 *мм*, $n^{20}D$ 1,5199, d_4^{20} 0,977. В. Беликов

11238. Исследования тимола. VII. Синтез и реакционная способность 4-метилтимола. Руайе, Демерсман, Шётен, Хьюберт-Хейбарт (Recherches sur le thymol. VII. Synthèse et aptitude réactionnelle du méthyl-4 thymol. Royer René, Demerseman Pierre, Cheutin Andrée, Hubert-Habart Michel), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 3, 304—310 (франц.)

Описаны синтез и хим. свойства 4-метилтимола (I) и его метилового эфира (II). При р-циях замещения получены лишь 2-производные I; замещение в положение 5 не удалось осуществить. Смешивают 1 моль метилового эфира тимола (III), 1,1 моля диметилформамида и 1,1 моля $POCl_3$, слегка подогревают, после начала р-ции охлаждают и затем нагревают 4 часа при 90°, добавляют конц. р-р CH_3COONa, кипятят 30 мин. и экстрагируют C_6H_6; получают 3-изопропил-4-метокси-6-метилбензальдегид (IV), выход 33—35%, т. кип. 158—160°/15 *мм*; семикарбазон, т. пл. 183—184° (из сп.); тиосемикарбазон, т. пл. 262° (из сп.); 3-изопропил-4-метокси-6-метилбензилиденанилин, т. пл. 67,5° (из сп.); (3-изопропил-4-метокси-6-метилбензилиден)-4-аминотимол, т. пл. 264—265° (разл.). Конденсацией IV с арилкетонами в ранее описанных (см. РЖХим, 1955, 45844) условиях получают с выходами ~ 75% халконы RHC=CHCOR′ (V), при R = 2-метил-4-метокси-5-изопропилфенил (перечисляются R′ и т. пл. в °C): C_6H_5 (Va) 93; *n*-$C_2H_5C_6H_4$ (Vб), 99,5; α-C_4H_3S (Vв), 111; *n*-$CH_3OC_6H_4$ (Vг), 116; β-$C_{10}H_7$, 137; тетралил-2, 145; 2-метил-4-метокси-5-изопропилфенил (IVд), 190. Va и Vв при нагревании с хлоргидратом пиридина дают соответственно, 2-метил-4-окси-5-изопропилхалкон, т. пл. 139° (из петр. эф.), и 2-метил-4-окси-5-изопропилбензилиден-2-ацетотиенон, т. пл. 162°. Vб, Vг и Vд в этих условиях разлагаются. IV превращают по р-ции Кижнера в II с выходом в 78%, т. кип. 121,5°/20 *мм*, $n^{27}D$ 1,5075. Из остатка после перегонки II выделяют ди-(2-метил-4-метокси-5-изопропил)-бензилиденгидразин, т. пл. 185° (из сп.-бзл.). Нагреванием II с хлоргидратом пиридина в течение 2 час. получают I, выход 92%, т. кип. 132—133°/15 *мм*, т. пл. 70° (из петр. эф.); ацетат, т. кип. 139—140°/17 *мм*, $d^{28,5}$ 0,945, $n^{23}D$ 1,5070. Действием RCl на I в водно-спирт. KOH получены следующие эфиры I (перечисляются R, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, т. пл. в °C): аллил, 70, 131—133/14, $n^{16,5}D$ 1,5180; бензил, 65, 195—196/15, 44; изоамил, 92, 147—151/15, $n^{22}D$ 1,5032. Растворяют 17 *г* I и 9 *г* $CH_2ClCOOH$ в 50 *г* р-ра 67,5 *г* NaOH в 250 *мл* воды, кипятят 5 час., на следующий день подкисляют разб. HCl, осадок обрабатывают конц. р-ром соды при 60—65° и подкислением содового р-ра выделяют (2-изопропил-4,5-диметилфенокси)-уксусную к-ту, выход 43%, т. пл. 134,5° (из лигр.-бзл.); этиловый эфир, т. кип. 178—179°/20, $n^{24}D$ 1,5000; гидразид (VI), т. пл. 113° (из сп.). VI дает при конденсации с IV N-(2-метил-4-метокси-5-изопропилбензилиден) - N′ - (2-изопропил-4,5-диметилфеноксиацетил)-гидразин, т. пл. 186° (из сп.). Сочетанием I с $C_6H_5N_2Cl$ получают бензолазо-2-(4-метилтимол) (VII), т. пл. 80,5° (из сп.). К кипящему р-ру 45 *г* I в 700 *мл* ксилола прибавляют 4,5 часа 12,6 *г* Na, пропуская через жидкость CO_2, разбавляют водой и подкислением выделяют 2,3-диметил-5-изопропил-6-оксибензойную к-ту (VIII), выход 38,5%, т. пл. 148,5—149° (из водн. сп.). Действием C_2H_5J на Ag-соль VIII получают этиловый эфир VIII, выход 30%, т. кип. 172—174°/20 *мм*, $n^{20}D$ 1,5230. VIII нагревают 5 час. с гидразин-гидратом в спирте, после удаления р-рителя выделяют гидразид VIII, т. пл. 134° (из бзл.-петр. эф.). конденсацией гидразида VIII с IV получают N-(4-метил-*о*-тимотинил)- N′-(2-метил-4-метокси-5 - изопропилбензилиден)-гидразин, т. пл. 225,5° (из сп.). К р-ру 86 *г* I и 160 *г* NaOH в 3,5 *л* воды постепенно прибавляют при 60—65° 120 *г* $CHCl_3$, перемешивают 1—1,5 часа при 60—65° и подкисляют; перегонкой выделяют 43 *г* I, 11 *г* 2,3-диметил-5-изопропил-6-оксибензальдегида (IX), т. кип. 166—168°/17 *мм*, $n^{29}D$ 1,5341, и 3 *г* в-ва неустановленного строения, (58,6% C, 6,86% H) т. кип. 176—178°/18 *мм*, т. пл. 81°. Семикарбазон IX, т. пл. 218—219° (из сп.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 235° (из CH_3COOH). IX превращают по р-ции Кижнера в 2,4-диметилтимол (X), с выходом 50%, т. кип. 142—144°/16 *мм*, $n^{27}D$ 1,5268. Бромированием I в CH_3COOH получают 2 бром-4-метилтимол (XI), выход 62,5%, т. кип. 145—146°/15 *мм*, $n^{23,5}D$ 1,5519. При роданировании I не удается выделить чистое в-во. При хлорировании I в CH_3COOH образуется смесь полихлорпроизводных. К р-ру 10 *г* I в 10 *мл* CH_3COOH, прибавляют по каплям при 12—15° 6 *г* 61,38%-ной HNO_3, выливают в насыщ. р-р соды, выделившееся масло обрабатывают 300 *мл* CH_3COOH; выделяют 1,5 *г* 2-нитро-4-метилтимола, нерастворимого в CH_3COOH, т. пл. 150° (из сп.); из уксуснокислого р-ра при разбавлении водой выпадает в-во неустановленного строения (71,8% C; 7,8% H; 1,52% N), т. пл. 235°, и смесь полинитропроизводных I. К р-ру 94,5 *г* I в 500 *мл* спирта и 500 *мл* HCl при охлаждении льдом + NaCl прибавляют по каплям р-р 79,5 *г* $NaNO_2$ в 225 *мл* воды и выливают в 10 *л* воды; получают 2,2′-*бис*-(4-метилтимол) (XII), выход 53 *г*, т. пл. 108,5° (из разб. сп.). 5 *г* I, 10 *л* воды, 50 *мл* спирта и 60 *мл* р-ра $FeCl_3$ (*d* 1,26) оставляют на 120 час., выделяют XII. Попытки циклодегидратации XII не дают положительных результатов, вероятно, вследствие того, что OH-группы не лежат в одной плоскости. К р-ру 12 *г* I в 60 *мл* конц. HCl + 250 *мл* воды + спирт, прибавляют 15 *мл* 35%-ного CH_2O, кипятят 20 мин., выливают в 2 *л* воды и через 2 часа стояния при ~ 0° фильтруют; получают 2,2′-*бис* (4-метилтимол)-метилен, т. пл. 119° (из разб. сп.). Приведены ИК-спектры VII, IX и X и кривые ИК-спектров I, II, III, XI и XII. Сообщение VI см. РЖХим, 1957, 71563. П. Аронович

11239. Исследования тимола. VIII. Образование и строение азосоединений, производных тимола. Руайе, Шётен, Мишле, Аллегрини (Recherches sur le thymol. VIII. Formation et structure des azoiques thymoliques. Royer René, Cheutin André, Michelet Robert, Allegrini Etienne), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 6, 847—851 (франц.)

Показано, что при сочетании $C_6H_5N_2Cl$ (I) и тимола (II) в р-ре NaOH при 0—5° образуется смесь моно-(III) и *бис*-(IV)-азосоединений, причем при 100%-ном избытке I и теоретич. кол-ве NaOH образуется с 50%-ным выходом III, т. пл. 111° (из бзл.-петр. эф.), а при 6-кратном избытке NaOH — IV, выход > 90%, т. пл.

(из бзл.-лигр.); при равномолекулярном соотношении I и II повышение конц-ии NaOH с 2 до 20 молей снижает выход IV с 60 до 30%, одновременно вызывая повышение выхода III до 60% при 14 молях NaOH и снижающегося до 40% при дальнейшем повышении конц-ии NaOH. *n*-$CH_3OC_6H_4N_2Cl$ сочетается с 1 молем II при теоретич. кол-ве NaOH в соединении (V), выход 33%, т. пл. 96° (из лигр.-ксилола); при 100%-ном избытке NaOH — соединение (VI), выход 29%, т. пл. 173° (из бзл.-сп.); при бóльшем избытке NaOH — смесь V и VI. 4-метил- и 4-ацетилтимолы в избытке NaOH сочетаются с I в соединения (VII), выход 88,5%, т. пл. 80,5° (из сп.), или (VIII), выход 20%, т. пл. 105° (из сп.). *о*-Тимоловая к-та с 1 молем I в теоретич. кол-ве NaOH дает соединение (IX), выход 74%, т. пл. 215° (из ксилола-петр. эф.), а в избытке NaOH — смесь IV и IX; 4-метилтимоловая к-та сочетается

III R = H, R′ = $N_2C_6H_5$; IV R = R′ = $N_2C_6H_5$; V R = H, R′ = $N_2C_6H_4OCH_3$-*n*; IV R = R′ = $N_2C_6H_4OCH_3$-*n*; VII R = $N_2C_6H_5$, R′ = CH_3; VIII R = $N_2C_6H_5$, R′ = $COCH_3$; IX R = COOH, R′ = $N_2C_6H_5$

только в VII. Для разделения образующихся смесей использована плохая растворимость IV в спирте. Приведены спектрографич. характеристики III—IX в ИК- и УФ-свете и кривые ИК-спектров III, IV и VII.

Д. Витковский

11240. Производные трифенилэтилена. III. Нагано (Triphenylethylene derivatives. III. Nagano Toyoyuki), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 7, 817—818 (англ.)

Трис-(алкоксифенил)-этилены синтезированы р-цией Фриделя — Крафтса. *n*-$C_2H_5OC_6H_4CH_2COOH$ получают из *n*-$C_2H_5OC_6H_4COCH_3$ (выход 53%) аналогично *n*-$CH_3OC_6H_4CH_2COOH$ (Wiechell, Liebigs, Ann. Chem., 1894, 279, 337), причем найдено, что промежуточный тиоморфолид [т. пл. 92—93° (из сп.)] можно гидролизовать без очистки. Р-р 0,05 моля *n*-$C_2H_5OC_6H_4CH_2COCl$ в 25 *мл* CS_2 прибавляют по каплям при —5° к смеси 0,06 моля $C_2H_5OC_6H_5$, 0,11 моля $AlCl_3$ и 100 *мл* CS_2, оставляют на 20 час. при 10°, CS_2 декантируют, остаток обрабатывают льдом и конц. HCl, получают дезоксифенетоин (I), выход 70,4%, т. пл. 107,5° (из сп.); аналогично получен дезоксианизоин (II) из *n*-$CH_3OC_6H_4CH_2COOH$ и $CH_3OC_6H_5$, выход 75%. При окислении I SeO_2 в лед. CH_3COOH получают (*n*-$C_2H_5OC_6H_4CO)_2$, т. пл. 151—153°. Смесь 0,025 моля I, 0,026 моля PCl_5 и 20 *мл* сухого C_6H_6 оставляют при 20° на 15 час., кипятят 1 час, выливают в ледяную воду, экстрагируют 100 *мл* C_6H_6, отгоняют C_6H_6, остаток обрабатывают небольшим кол-вом спирта, из остатка получают *n,n′*-диэтокси-α-хлорстильбен (III), выход 60%, т. пл. 105—106° (из абс. сп.); аналогично из II получают *n,n′*-диметокси-α-хлорстильбен, т. пл. 117—118° (из абс. сп.). К смеси 0,0041 моля $C_2H_5OC_6H_5$, 0,0038 моля $AlCl_3$ и 20 *мл* CS_2 при охлаждении и перемешивании постепенно прибавляют 0,0034 моля III, оставляют на 3 часа при ~20°, обрабатывают как обычно, получают *трис*-(*n*-этоксифенил)-этилен (IV), выход 60%, т. пл. 103—104° (из абс. сп.). IV бромируют Br_2 в CCl_4, получают *трис*-(*n*-этоксифенил)-бромэтилен, т. пл. 96—98° (из абс. сп.). К р-ру 0,001 моля IV в 3 *мл* CCl_4 прибавляют по каплям 0,0013 моля SO_2Cl_2, оставляют на 12 час. при ~20°, упаривают досуха, остаток обрабатывают небольшим кол-вом спирта, из остатка получают 0,4 *г* *трис*-(*n*-этоксифенил)-хлорэтилена, т. пл. 103—104°. К р-ру 0,0025 моля I в 15 *мл* CCl_4 прибавляют р-р 0,0025 моля Br_2 в 6 *мл* CCl_4 в течение 30 мин., CCl_4 упаривают в вакууме, остаток обрабатывают 20 *мл* петр. эфира, получают 0,6 *г* α-бромдезоксифенетоина (V), т. пл. 100—102° (из CCl_4-петр. эф.). От р-ра 0,3 *г* I и 0,2 *г* Br_2 в 3 *мл* CCl_4 отгоняют CCl_4, получают 0,2 *г* (*n*-$C_2H_5OC_6H_4CO)_2$, т. пл. 151—153° (из сп.). Смесь 0,001 моля V и C_2H_5ONa (из 0,003 моля Na в 3 *мл* абс. спирта) оставляют на 12 час. при ~ 20°, выливают в воду, нейтрализуют 10%-ной HCl, получают 0,3 *г* фенетоина, т. пл. 88—89° (из сп.). Смесь 0,6 *г* трианизилбромэтилена и 20 *мл* 50%-ного спирта нагревают в ампуле 24 часа при 100°, нижний слой обрабатывают 10 *мл* абс. спирта, содержащего 1% $CH_3OC_6H_5$, получают 0,4 *г* 1,2,2-трианизилэтанона с кристаллизационным анизолом (VI), т. пл. 74—76° (дает мутный расплав, который просветляется при 79°). К р-ру 1,1 *г* α-бромдезоксианизоина и 1,1 *г* $CH_3OC_6H_5$ в 30 *мл* CS_2 прибавляют при охлаждении 2 *г* $AlCl_3$ в течение 30 мин., смесь оставляют на 20 час. при ~ 20°, разлагают льдом и конц. HCl, органич. слой обрабатывают 1%-ным р-ром $CH_3OC_6H_5$ в абс. спирте, получают 0,6 *г* VI. При восстановлении VI $NaBH_4$ в CH_3OH получают 1,2,2-трианизилэтанол, т. пл. 107—108°. Сообщение II см. РЖХим, 1956, 64869.

Г. Швехгеймер

11241. Окисление 2,6-ди-*трет*-бутил-*n*-крезола и его производных. I. Изомеризация 2,5-ди-*трет*-бутил-4-бром-4-метилциклогексадиена-2,5 и дебромирование продуктов изомеризации. II. Окисление 3,5-ди-*трет*-бутил-4-оксибензилметилового эфира. III. Окисление 3,5-ди-*трет*-бутил-4-оксибензальдегида. Фудзисаки (2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾールおよびその誘導體の酸化. 第1報. 2,6-ジ-t-ブチル-4-ブロム-4-メチル-2,5-シクロヘキサジエノンのブロム轉位と轉位物質の脱ブロム化. 第2報. 3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシーベンジルメチルエーテルの酸化. 第3報 3,5ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンズアルデヒドの酸化. 藤崎辰次), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 5, 727—734 (японск.)

I. 2,6-ди-*трет*-бутил-4-бром-4-метилциклогексадиен-2,5 (I) не реагирует с металлич. Na и анилином (II) в безводн. эфире при обычной т-ре. При действии ацетона (60°, 3 часа) I дебромируется с образованием 2,6-ди-*трет*-бутил-*n*-крезола (III). При пропускании через р-р 50 *г* I в 200 *мл* C_6H_6 воздуха (150 *мл/мин*, 3 часа, 80°) получено 28 *г* 2,6-ди-*трет*-бутил-4-бромметилфенола (IV), т. пл. 54—55° (из лигр.). Изомеризация I в IV проходит частично при нагревании (80°, 90 мин.) в C_6H_6 в токе N_2 или CO_2. При действии на 2,5 *г* IV 0,86 *г* II в 50 *мл* эфира (1 день, ~ 20°) проходит дебромирование и образуются аморфное в-во A, нерастворимое в эфире, 0,8 *г* 3,5,3′,5′-тетра-*трет*-бутилстиробензохинона (V), т. пл. 310—311° (выделяется из эфирного р-ра при стоянии 12 час.), а также после удаления эфира и обработки остатка холодным спиртом 0,2 *г* 4,4′-диокси-3,5,3′,5′-тетра-*трет*-бутилдифенилэтана (VI). При действии на р-р 5 *г* IV в 100 *мл* петр. эфира металлич. Na (~10°, несколько часов) также проходит дебромирование и образуются 1,3 *г* V и 0,1 *г* VI, т. пл. 169—170° (из бзл.-ацетона), и 0,08 *г* 3,5,3′,5′-тетра-*трет*-бутил-4,4′-диоксистильбена (VII), т. пл. 241° (из бзл.-петр. эф.). Восстановление IV в лед. CH_3COOH порошком Pb дало VI. При действии на р-р IV в петр. эфире 20%-ного NaOH образуется V. Восстановление V в эфире порошком Pb и 35%-ной HCl дало VII. При действии на V насыщ. бензольного р-ра HCl (50—60°, 3 часа) образуется 4,4′-диокси-3,3′,5,5′-тетра-*трет*-бутилдифенил-1,2-дихлорэтан, т. пл. 194—284°, выход колич. В тех же условиях с насыщ. р-ром HBr в C_6H_6 образуется 4,4′-диокси-3,3′,5,5′-тетра-*трет*-бутилдифенил-1,2-дибромэтан (VIII), т. разл. 189—190°. VIII образуется также при бромировании VII в эфирном р-ре. Восстановление VIII порошком Pb в лед. CH_3COOH (30°, 5 мин.) дало VII. Окисление 0,53 *г* VII посредством 0,48 *г* перекиси бензоила в 50 *мл* C_6H_6 (80°, 2 часа) дало 0,24 *г* V. В-во A при действии лед. CH_3COOH в эфире (~20°) превратилось в 3,5-ди-*трет*-бу-

тил-4-оксибензилацетат, т. пл. 98,2—98,5°; при р-ции эфирного р-ра в-ва А с **II** (∼ 20°, 1 день) получены **VI** и немного **V**. При нагревании (90°, 30 мин.) в-ва А с **II** в C_6H_6 получены также **VI** и немного **V**. На основании этого в-ву А приписано строение 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метиленгексадиен-2,5 она.

II. При действии CH_3OH на **IV** образуется 3,5-ди-*трет*-бутил-4-оксибензилметиловый эфир (**IX**), т. пл. 101°. Бромирование **IX** в лед. CH_3COOH с последующей обработкой кипящей водой привело к 3,5-ди-*трет*-бутил-4-оксибензальдегиду (**X**), выход почти колич., т. пл. 189°. Окисление **IX** в $CHCl_3$ гидроперекисью тетралина (75°, 50 час.) дало **V**. При действии на 2,5 *г* **IX** в 50 *мл* безводн. толуола в присутствии 1 *г* гидрохинона 1,2 *г* Na (140—150°, 3 часа) образовалось 0,3 *г* **VI**, т. пл. 169—170° (из ацетона). В тех же условиях **III** не изменяется. Обработка смеси **III** с **IX** в тех же условиях металлич. Na дала **V** и **VI**. В петр. эфире **IX** не реагирует с Na.

III. Окисление **X** (синтез см. РЖХим, 1953, 1654) в C_6H_6 водн. р-ром $K_3Fe(CN)_6$ в присутствии NaOH при пропускании воздуха дало 3,5,3′,5′-тетра-*трет*-бутилдифенохинон (**XI**), т. пл. 243° (из бзл.). Восстановление 1 *г* **XI** в эфире порошком Pb и HCl дало 0,7 *г* 3,5,3′,5′-тетра-*трет*-бутилдифенила, т. пл. 183°, окисление последнего Na в эфире вновь дало **XI**. **X** при действии гидроперекиси тетралина в C_6H_6 (80°, 30 час.), при действии KOH в водн. р-ре спирт. KOH при нагревании (80°, 2 часа) не изменяется. Л. Яновская

11242. Расщепление алкилкислородной связи в эфирах карбоновых кислот. Сообщение XV. 2,4-диметоксидифенилметанол, 1-(2,4-диметоксифенил)-этанол и 1,2,2,2-тетра-*п*-метоксифенилэтанол. Дейвис, Эдуин, Кеньон, Уолш (Alkyl-oxygen fission in carboxylic esters. Part XV. 2 : 4-dimethoxydiphenylmethanol, 1-(2 : 4-dimethoxyphenyl) ethanol, and 1 : 2 : 2 : 2-tetra-*p*-methoxyphenylethanol. Davies Alwyn G., Edwin E. E., Kenyon J., Walsh A.), J. Chem. Soc., 1957, July, 3158—3161 (англ.)

Ранее было показано (см. сообщение XIV, РЖХим, 1955, 45769), что введение орто- или пара-метоксильных групп в фенилметанолы делает эти соединения способными к легкому расщеплению связи алкил—кислород. В этом отношении изучено поведение 2,4-диметоксидифенилметанола (**I**), 1-(2,4-диметоксифенил)-этанола (**II**) и 1,2,2,2,-тетра-*п*-метоксифенилэтанола (**III**). Расщепление **I**, **II** и **III** на оптич. изомеры не могло быть произведено, так как **I**, **II** и **III** не образуют кислых фталевых и янтарных эфиров. При взаимодействии C_6H_5COCl и 1,3-диметоксибензола в CS_2 получен 2,4-диметоксибензофенон (**IV**), т. пл. 82° (из водн. сп.), выход в присутствии $AlCl_3$ 80%, в присутствии $TiCl_4$ 86%. 20 *г* **IV** в 200 *мл* абс. спирта гидрируют над 0,5 *г* скелетного Ni, получают **I**, выход 20 *г*, т. пл. 49° (из петр. эф.). По р-ции Гриньяра между 27 *г* 2,4-диметоксибензальдегида (**V**) и C_6H_5MgBr (из 27 *г* C_6H_5Br и 4,5 *г* Mg) получают 5 *г* **I**. Получение **I** в ранее описанных условиях (см. Pope, Howard, J. Chem. Soc., 1910, 97, 78) привело к аморфному продукту с т. разл. > 180°. Ацетат **I** имеет т. пл. 72—73°. Нагревание 0,2 *г* **I** 10 мин. при 210° дает 0,1 *г* *бис*-2,4-диметоксидифенилметилового эфира, т. пл. 190° (из C_4H_9OH, водн. ацетона). Взаимодействие 0,24 *г* **I** и 0,19 *г* *п*-толуолсульфината Na в 1 *мл* CH_3COOH (2 часа) приводит к 2,4-диметоксидифенилметил-*п*-толилсульфону, выход 0,3 *г*, т. пл. 137° (из CH_3OH). Кипятят 5 мин. р-р 0,1 *г* **I**, 0,1 *г* 1,3-диметоксибензола и 1 капли 5 н. H_2SO_4 в 2 *мл* спирта, через 1 час при 20° выделяют 2,4,2′,4′-тетраметокситрифенилметан (**VI**), выход 0,1 *г*, т. пл. 124° (из сп.). Этот же продукт получают через 3 недели из р-ра C_6H_5CHO, 1,3-$(CH_3O)_2$-C_6H_4 и H_2SO_4 в спирте. Р-р **I** в спирте в присутствии H_2SO_4 через 3 недели дает **VI** и C_6H_5CHO. По р-ции Гриньяра из **V** и CH_3MgJ при т-ре < 5° получают **II**, выход 90%, т. пл. 44° (из эф.-петр. эф.). **II** получается почти с колич. выходом при гидрировании 2,4-диметоксиацетофенона над скелетным Ni. Ацетат **II**, т. кип. 127°/2 *мм*. Через год стояния **II** разжижается и вновь застывает, причем получается *бис*-1-(2,4-диметоксифенил)-этиловый эфир, выход 60%, т. пл. 110—111° (из сп.), наряду с 2,4-диметоксистиролом, выход 5%, т. кип. 110°/1 *мм*. 1-(2,4-диметоксифенил)-этил-*п*-толилсульфон, полученный из **II**, имеет т. пл. 135° (из CH_3OH). **III** получен по описанному методу (Bachman, J. Amer. Chem. Soc., 1933, **55**, 3857) с выходом 88%, причем вместо прибавления твердого *п*-метоксифенил-три-*п*-метоксифенилкетона к C_2H_5MgBr была прибавлена суспензия его в C_6H_6 и исключено нагревание реакционной смеси. **III** получен также при взаимодействии три-*п*-метоксифенилацетальдегида и *п*-метоксифенилмагнийбромида. **III** имеет т. пл. 144—146°. Окисление **III** ацетоном и *трет*-бутилатом Al дало три-*п*-метоксифенилэтиленгликоль, выход 63%, т. пл. 175—176°. Ацетат **III**, т. пл. 144—145° (из водн. ацетона). Нагревание **III** или ацетата **III** со спирт. KOH дает три-*п*-метоксифенилметан, выход 88%, т. пл. 51—52°, и *п*-анисовый альдегид, выход 69%. При действии к-т на **III** с колич. выходом получается тетра-*п*-метоксифенилэтилен, т. пл. 183—184°. В. Беликов

11243. Действие гипогалоидных кислот на хиноны и фенолы. Бертон (Effect of hypohalic acids on quinones and phenols. Burton H. S.), Chemistry and Industry, 1957, № 36, 1216—1217 (англ.)

При действии H_2O_2 и HCl (или HBr) на бензохинон и циклогександион-2,4 (**I**) образуется один продукт — 2,5-дихлорбензохинон (**II**) (соответственно 2,5-дибромбензохинон (**III**)) с примесью тригалоидзамещ. Промежуточным продуктом при превращении **I** в **III** является перекись 2,5-дибром-4-оксициклогексадиен-3,6-ила (**IV**). 1,4-нафтохинон в этих условиях дает монозамещ. производное, 2-окси-1,4-нафтохинон дает в-во $C_{10}H_6O_6Cl_2$, т. пл. 127°, и соответственно моно- и дибромзамещенные. Фенол дает трибромфенол, *о*- и *м*-крезолы дают дизамещ., а *п*-крезол дает в основном трибромкрезол. 1,4-ксиленол-2 и 3,4-ксиленол-1 образуют дизамещ. производные. Приведены частоты ИК-спектров **II** и **IV**. И. Беликов

11244. Получение некоторых пара-мостиковых производных бензола. Кларк (The preparation of some para-bridged benzene derivatives. Clark K. Jasper), J. Chem. Soc., 1957, May, 2202—2205 (англ.)

При конденсации дигидрорезорцина с *п*-ксилилендибромидом в присутствии KOH в водно-спиртовой среде (кипячение 6 час.) образуется *п*-ди-(2,6 дикетоциклогексилметил)-бензол (**I**), выход 63%. Гидролиз **I** (10%-ным водн. NaOH, 30 час.) дает *п*-ди-(6-карбокси-3-кетогексил)-бензол (**II**), выход 80%, т. пл. 157° (из воды); диэтиловый эфир **II**, т. пл. 49,5—50,5° (из петр. эф.); диметиловый эфир **II** (**III**), т. пл. 72,5° (из CH_3OH). **III** полимеризуется при попытке ввести его во внутримолекулярную ацилоиновую конденсацию. При восстановлении **II** по Кижнеру — Вольфу получается *п*-ди-(6-карбоксигексил)-бензол (**IV**), выход 73%, т. пл. 155—156° (из сп.); диэтиловый эфир **IV**, т. пл. 24°; диметиловый эфир **IV** (**V**), т. пл. 36,5°. При внесении **V** (43,7 *г*) в суспензию 11 *г* Na в ксилоле при 115—120° (15—24 часа) с последующей выдержкой 2 часа при 115°, охлаждении и подкислении 300 *мл* 20%-ной H_2SO_4 образуется *п*-(7-окси-8-кетотетрадекаметилен)-бензол (**VI**), выход 70%, т. кип. 165—168°/0,1 *мм*, т. пл. 67,8°. Строение **VI** подтверждено изучением ИК-спектра. Восстановлением **VI** по Клеменсену был получен *п*-тетрадекаметиленбензол (**VII**), выход 90%, т. кип. 120—125°/0,035—0,07 *мм*.

Бромированием VII N-бромсукцинимидом в присутствии $(C_6H_5COO)_2$ получен *n*-(1,14-дибромтетрадекаметилен)-бензол (VIII), т. пл. 163°. VIII реагирует с CH_3ONa, давая *n*-(1,14-диэтокситетрадекаметилен)-бензол, т. кип. 170°/0,03 *мм*. VIII также реагирует со спирт. KOH и с пиперидином, однако не реагирует с $NaCH(COOC_2H_5)_2$ и с KCN; с CH_3COOK VIII образует ацетоксипроизводное, очистить которое не удалось. Установлено, что VI (1 *г*) реагирует с $C_6H_5NHNH_2$ в кипящей водн. CH_3COOH (24 часа) с образованием в-ва $C_{26}H_{33}ON$ (IX), выход 0,45 *г*, т. пл. 198°, которому на основании ИК-спектра авторы приписывают строение *n*-тридекаметиленбензол-7'-спиро-3-оксиндола. IX образуется при циклизации фенилгидразона VI с последующей перегруппировкой типа Вагнера — Меервейна. Конденсацией этилового эфира β фенилпропионовой к-ты с хлорангидридом δ-карбэтоксивалериановой к-ты по Фриделю — Крафтсу с последующим гидролизом получали 6-(*n*-2'-карбоксиэтилфенил)-2-кетогексановую к-ту (X), выход 65%, т. пл. 168,5° (из воды); метиловый эфир X, т. пл. 37°; этиловый эфир X, т. пл. 43°. Восстановлением X по Кижнеру — Вольфу получена 6-(*n*-2-карбоксиэтилфенил)-гексановая к-та (XI), выход 75%, т. пл. 126,5° (из воды); метиловый эфир XI (XII), т. пл. 27°; этиловый эфир XI (XIII), т. кип. 165—170°/0,03 *мм*. XII при окислении $KMnO_4$ превращается в терефталевую к-ту. XII и XIII не вступают в ацилоиновую конденсацию. В. Антонов

11245. **Гидрирование ацилгидрохинонов. Вильямс** (Hydrogenolysis of acylhydroquinones. Williams J. L. R.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 7, 772—774 (англ.)

2,5-диокси-4-метилацетофенон (I), 2,5-диокси-4-метилпальмитофенон (II), 2,5-диокси-4-*н*-октилкаприлофенон (III) и 2,5-диоксикаприлофенон (IV) при гидрировании над медно-хромитным катализатором (Harshaw Cu-X-647-57-P) (КАТ) превращаются в соответствующие алкилгидрохиноны. Из IV можно получить промежуточный продукт α-(2,5-диоксифенил-октанол-1 (V). 46,7 *г* IV гидрируют в спирте (общий объем смеси 150 *мл*) над 4 *г* КАТ при 100—106° и 253 *ат*, фильтруют, упаривают в вакууме, остаток кристаллизуют из смеси 200 *мл* C_6H_{14} и 25 *мл* эфира, получают 8,3 *г* V, т. пл. 77—78°; маточный р-р упаривают досуха, получают 34 *г* смеси V и *н*-октилгидрохинона (VI). Р-р 34 *г* смеси V и VI (т. пл. 81,5—82°) в 50 *г* $(CH_3CO)_2O$ оставляют на 48 час. при ~ 20°, упаривают на 50% при 35 *мм*, прибавляют 50 *г* $(CH_2CO)_2O$, нагревают 6 час. при 60°, прибавляют 200 *мл* C_6H_6, промывают водой, получают триацетат V, выход 62%, т. кип. 148°/0,2 *мм*. 47,2 *г* IV гидрируют в 110 *мл* абс. спирта над 4 *г* КАТ при 103—115° и 258 *ат* до прекращения поглощения H_2, т-ру повышают до 150—160° и гидрирование продолжают при 225 *ат*. Получают VI, т. пл. 96—97° (из C_6H_{14}). Смесь 0,78 моля диацетата толугидрохинона и 2,5 молей безводн. $AlCl_3$ разделяют на три части; одну часть перемешивают при 125—130° до окончания р-ции, добавляют вторую и третью порции, оставляют смесь на 15 мин. при 115—120°, охлаждают, измельчают, высыпают в смесь 300 *мл* конц. HCl и 4 *л* льда, осадок растворяют в 600 *мл* C_6H_6, бензольный р-р упаривают досуха в вакууме, остаток перемешивают 1 час с 150 *мл* 7%-ного р-ра HCl в CH_3OH, р-р выливают в 2 *л* ледяной воды, получают I, выход 38,5%, т. пл. 146—147° (из разб. сп.-бзл.); из маточного р-ра получают еще 3,8 *г* I. 25 *г* I гидрируют в 130 *мл* абс. спирта над 4 *г* КАТ сначала при 105—115° и 246 *ат*, а затем при 140°, получают 2-этил-5-метилгидрохинон, выход 70%, т. пл. 170—171° (из эф.-бзл.). Р-р 36,2 *г* II в 130 *мл* абс. спирта гидрируют над 4 *г* КАТ при 145—155° и 256 *ат*, твердую фазу растворяют в ацетоне, фильтруют, ацетон отгоняют, остаток кристаллизуют из 250 *мл* лед. CH_3COOH, к которой добавлено небольшое кол-во Zn-пыли, получают 29,5 *г* в-ва, 10 *г* которого кристаллизуют из 100 *мл* лед. CH_3COOH, получают 8 *г* 2-метил-5-гексадецилгидрохинона, т. пл. 126,5—127,5°. 15 *г* III гидрируют в абс. спирте (общий объем смеси 150 *мл*) над 2,5 *г* КАТ при 150—160° и 280 *ат*, получают 2,5-ди-*н*-октилгидрохинон, выход 79%, т. пл. 110,5—111,5° (из гексана). Г. Швехгеймер

11246. **Окисление некоторых α-замещенных производных спиртов методом Оппенауера. Станек, Жемличка** (Oppenauerova oxydace některých α-substituovaných derivátů alkoholů. Staněk Jaroslav, Žemlička Jiří), Chem. listy, 1957, **51**, № 3, 493—496 (чешск.)

Некоторые α-кетолы и 1,2-гликоли окислены до соответствующих α-дикетонов при помощи видоизмененного метода Оппенауера, используя Al-феноксид (I) и *n*-бензохинон (II) в безводн. среде (см. Jamashita M., Matsumura T., J. Chem. Soc. Japan, 1943, 64. 506; McKee R. L., Henze H. R., J. Amer. Chem. Soc., 1944, 66, 2021; Ruggli P. и др., Helv. Chim. Acta, 1946, 29, 312). Сложные эфиры α-оксикислот и α-аминоспирты в этих условиях в р-цию не вступают. 0,1 моля окисляемого в-ва нагревали 4 часа в 350 *мл* C_6H_6 с 0,05 моля I и 0,1—0,15 моля II (на каждую окисляемую оксигруппу); фильтровали, р-р извлекали 4 раза 200 *мл* 5%-ного NaOH и водой, C_6H_6 отгоняли, а остаток разгоняли или перекристаллизовывали. Приведены окисляемое в-во, полученный продукт и его выход в %: гидробензоин, бензил 74; *изо*-гидробензоин, бензил, 75; бензоин, бензил, 87; фуроин, фурил, 49; 1-фенил-2-нитроэтанол, смола, —; D-борнеол, D-камфора, 76,5; бензиловый спирт, бензальдегид, 31,1; циклогексанол, циклогексанон, 29,8 (одновременно протекает аутоконденсация циклогексанона с образованием 2-циклогексенилциклогексанона, т. кип. 108—110°/3 *мм*, 12,4%). Ацетонглицерин, 1,2- и 1,3-бензилиденглицерин, цинхонин, цинхонидин, метиловый эфир миндальной к-ты и диэтиловый эфир винной к-ты в этих условиях не реагируют. Монобензойный эфир гликоля (0,02 моля) дает при 4-часовом нагревании в C_6H_6 (120 *мл*) с I (0,02 моля) и II (0,02 моля) дибензойный эфир этиленгликоля, выход 40,7%, т. пл. 71,5°; при кипячении с одним I в C_6H_6 выход 93%. Бензальдегидциангидрин (0,05 моля) дает кипячением в C_6H_6 (400 *мл*) 4 часа с I (0,025 моля) и II (0,075 моля) бензальдегид-*бис*-(α-цианбензил)-ацеталь, выход 10,8%, т. пл. 194°. J. Kučera

11247. **Перегруппировка Бекмана в трифторуксусной кислоте. Гудлицкий** (Beckmannovo přesmykování v kyselině trifluoroctové. Hudlický Miloš), Chem. listy, 1957, **51**, № 3, 470—473 (чешск.)

Установлено, что CF_3COOH (I) является катализатором и одновременно р-рителем для перегруппировки ацетофеноноксима (II), бензофеноноксима (III) и циклогексаноноксима (IV) и соответствующие амиды. При конц-ии IV в I 39,5% и при 75, 87,5 и 99° значения постоянных скоростей р-ции в мин.$^{-1}$ соответственно: 0,00067, 0,0035 и 0,014; при 20,2%: 0,0051, 0,013 и 0,036; при 11,0%: 0,012, 0,025 и 0,18. Р-ция является р-цией первого порядка и ее скорость уменьшается с возрастанием конц-ии. II растворяют в расплавленном I, кипятят 2 часа и получают 53% ацетанилида, т. пл. 112—113° (регенерируют 80% I). Подобным же способом из III получают 88% бензанилида, т. пл. 162—163°. ε-Капролактам, т. кип. 100—101°/2,5 *мм*, т. пл. 64—68°, получают подобным же способом из IV с выходом 62,5%. Jan Kovář

11248. **К познанию гуминовых кислот. Сообщение XIV. Образование и реакции некоторых оксихинонов. Флайг, Плёц, Бирганс** (Zur Kenntnis

der Huminsäuren. XIV. Mitteilung. Bildung und Reaktionen einiger Hydroxy-chinone. Flaig Wolfgang, Ploetz Theodor, Biergans Hubert), Liebigs Ann. Chem., 1955, 597, № 3, 196—213 (нем.)

Продолжено исследование продуктов щел. окисления полифенолов, близких к природным гуминовым к-там. Исследованы р-ции 4,6-ди-*трет*-бутилпирокатехина (I), 2-окси-5-*трет*-бутилгидрохинона (II), 4,6-ди-*трет*-бутилпирогаллола (III), циклогексил-(IV) и 2,5-дициклогексил-(V)-гидрохинонов, 4,6-дициклогексилпирогаллола (VI) и некоторых других полифенолов. При осторожном окислении I или III получены соответственно 4,6-ди-*трет*-бутил-(VII) и 3-окси-4,6-ди-*трет*-бутил-(VIII)-*о*-бензохиноны; при окислении же в 10%-ном р-ре NaOH в обоих случаях образуется 2,4-ди-*трет*-бутил-4-оксалилкротоновая к-та, причем из I получена также к-та, т. пл. 143°, неустановленного строения, превращающаяся при нагревании с разб. р-ром щелочи в в-во, т. пл. 96°. VIII не образует производных с *о*-фенилендиамином, гидразином или семикарбазидом, не окисляет KJ в кислых р-рах, при нагревании с холодным р-ром NaOH превращается в в-во с т. пл. 198—200°, поэтому можно предположить, что он является димером; при ацетилировании VIII $(CH_3CO)_2O$ в присутствии H_2SO_4 образуется 3-ацетоксипроизводное, т. пл. 189° (из сп.); при восстановительном ацетилировании VIII ($(CH_3CO)_2O$ и Zn-пыль) получен триацетат III, т. пл. 165° (из сп. или бзл.), образующийся также при ацетилировании III. При р-ции VII или 2,5-ди-*трет*-бутил-*n*-бензохинона (IX) с избытком $(CH_3CO)_2O$ в присутствии конц. H_2SO_4 (30°, 24 часа) одна из *трет*-C_4H_9-групп отщепляется, причем во втором случае образуется в-во с т. пл. 178—179°, неустановленного строения и триацетат II (X), т. пл. 119° (из сп.). Отщепление замещающей группы является особенностью VII и IX, так как все исследованные моно- и диалкил- или арилзамещ. *n*-бензохиноны в аналогичных условиях образуют нормальные триацетаты. X гидролизуется HCl в метанольном р-ре во II и окисляется р-ром CrO_3 в H_2SO_4 или при кипячении с 2 н. р-ром H_2SO_4 в 2-окси-5-*трет*-бутил-*n*-бензохинон (XI), т. пл. 106—110° (из толуола), образующий при р-ции с $(CH_3CO)_2O$ и CH_3COONa ацетат, т. пл. 93—94° (из сп.), при кипячении с C_6H_5COCl в пиридине — бензоат, т. пл. 100—101° (из сп.), а при метилировании $(CH_3)_2SO_4$ — метиловый эфир, т. пл. 160° (из CH_3OH); при метилировании XI метанольным р-ром HCl отщепляется вторая *трет*-C_4H_9-группа и образуется 2,5-диметокси-*n*-бензохинон; при взаимодействии р-ра XI в $(CH_3CO)_2O$ с H_2SO_4 также частично отщепляется *трет*-C_4H_9-группа, в результате чего получаются тетраацетат 2,5-диоксигидрохинона, т. пл. 226° (из сп.), и ацетат II. Аналогично при взаимодействии (30 мин., 5—10°) 5 *г* VII в 150 *мл* $(CH_3CO)_2O$ с 16 *мл* конц. H_2SO_4 образуется триацетат 2-окси-6-*трет*-бутилгидрохинона (XII), выход 6—6,5 *г*, т. пл. 105,5—106,5° (из сп.), гидролизованный холодным разб. водно-спирт. р-ром NaOH в гидрохинон или окисленный O_2 в том же р-ре в 2-окси-6-*трет*-бутил-*n*-бензохинон (XIII), выход 88%, т. пл. 128—130° (из сп.), при восстановительном ацетилировании XIII [$(CH_3CO)_2O$ и Zn-пыль] регенерируется XII. XIII не ацетилируется при взаимодействии с $(CH_3CO)_2O$ и CH_3COONa и не метилируется метанольным р-ром HCl. При кипячении XII в течение 1 часа со спирт. или метанольным р-ром HCl получаются 4-этокси-[(XIV), выход 75%, т. пл. 130—131° (из толуола)] или 4-метокси-[т. пл. 94° (из бзн.)]-6-*трет*-бутилпирокатехины, окисленные *n*-бензохиноном (XV) в горячем бензине или кислородом в 10%-ном р-ре соды, содержащем спирт, или Ag_2O, в 4-этокси-[(XVI), выход 92%, т. пл. 119,5° (из бзн.)], или 4-метокси [т. пл. 72—73° (из бзн.)]-6-*трет*-бутил-*о*-бензохиноны. При кипячении XVI с $(CH_3CO)_2O$, CH_3COONa и Zn-пылью получен диацетат XIV, выход 86%, т. пл. 80—82° (из сп.). При гидролизе XIV водно-спирт. р-ром NaOH и последующим встряхивании гидролизата с O_2 или при щел. гидролизе XVI образуется XIII. IV и V синтезированы циклогексилированием гидрохинона. IV окислен $FeCl_3$ в спирт. р-ре в циклогексил-*n*-бензохинон, т. пл. 55° (из лигр.), образующий с $(CH_3CO)_2O$ и H_2SO_4 триацетат V, гидролизующийся метанольным р-ром HCl в 2-окси-5-циклогексилгидрохинон, окисляющийся O_2 воздуха в разб. р-ре NaOH в 2-окси-5-циклогексил-*n*-бензохинон, т. пл. 86—89° (из лигр.). Аналогично V окислен $FeCl_3$ в 2,5-дициклогексил-*n*-бензохинон, т. пл. 138° (из лигр.), превращенный по Тиле в триацетат (т. пл. 194—196°) 2-окси-3,6-дициклогексилгидрохинона, т. пл. 205—210°, окисленный $FeCl_3$, в 2-окси-3,6-дициклогексил-*n*-бензохинон, т. пл. 142—143° (из бзн.) VI окислен XV в бензине в 3-окси-4,6-дициклогексил-*о*-бензохинон, т. пл. 165—170° (из бзн.), превращающийся при восстановительном ацетилировании в триацетат VI. При окислении O_2 в 10%-ном р-ре NaOH фенилгидрохинона, 2-окси-5-фенилгидрохинона и соответствующих хинонов получена лишь C_6H_5COOH и смолистые в-ва. 1,5-диоксинафталин и 5-оксинафтохинон-1,4 в аналогичных случаях превращаются в некристаллизующиеся в-ва; 2,5-дибромгидрохинон — в броманиловую к-ту. Резорцин устойчив в этих условиях, а из 4,6-ди-*трет*-бутилрезорцина получается незначительное кол-во хиноноподобного в-ва неустановленного строения. В буферных р-рах при pH 10 или 12 гидрохинон не окисляется, оксипсевдокумогидрохинон превращается в хинон, псевдокумогидрохинон окисляется в в-ва неустановленного строения. При окислении (при 50—60°) 2,75 *г* пирокатехина в 15 *мл* 50%-ного р-ра NaOH 9 *мл* 30%-ного р-ра H_2O_2 образуется 2,5-диокси-*n*-бензохинон, т. пл. 210° (из CH_3OH); диметиловый эфир, т. пл. 220° (из 50%-ной CH_3COOH). Резорцин в этих условиях не изменяется, пирогаллол превращается в неисследованное в-во, 2,5-ди-*трет*-бутилгидрохинон окисляется в IX, а I — в VII. К смеси 10 *г* I, 150 *мл* эфира и 20 *г* Na_2SO_4 постепенно добавляют при −10° 24 *г* порошка PbO_2, встряхивают и получают VII, выход 5 *г*, т. пл. 113—114° (из бзн.). К р-ру 23,8 *г* III в 1 *л* бензина приливают 21,6 *г* XV в 1 *л* бензина и получают VIII, выход 21,5 *г*, т. пл. 153—161° (из бзн.). К р-ру 10 *г* оксигидрохинона в смеси 20 *мл* *трет*-C_4H_9OH и 20 *мл* CH_3COOH приливают (10—15 мин.) 12 *мл* конц. H_2SO_4 и через 48 час. выделяют II, выход 50%, т. пл. 106—108° (из толуола). К охлаждаемому р-ру 7 *г* пирогаллола в 20 *мл* циклогексанола, добавляют 5 *г* P_2O_5, кипятят 30 мин., добавляют еще 5 *г* P_2O_5, кипятят 3—4 часа, выливают в воду, продукт ацетилируют $(CH_3CO)_2O$ в присутствии Zn-пыли, разделяют кристаллизацией или перегонкой в глубоком вакууме и получают диацетат IV, т. пл. 74° (из сп.), триацетат V, т. пл. 118—120°, и триацетат VI, т. пл. 184° (из сп. или CH_3OH); гидролизом которых метанольным р-ром HCl получают IV, т. пл. 95—99° (из толуола), V (легко окисляется) и VI, т. пл. 147—148° (из сп.). Сообщение XIII см. РЖХимБх, 1958, 4738.

Д. Витковский

11249. **Химия β-арилглутаконовых кислот. VIII. Конденсация с фенолами и эфирами фенолов.** Гогте, Атре (Chemistry of β-aryl-glutaconic acids. Part VIII: condensation with phenols and phenolic ethers. Gogte G. R., Atre V. K.), J. Univ. Bombay, 1956, (A—B) 25, № 3, A31—A38 (англ.)

Конденсацией β-(2-метокси)-(I) или β-(4-метокси)-(II) фенилглутаконовых к-т с анизолом, фенолом или *о*-крезолом синтезированы β,β-диарилглутаровые к-ты (IIIа—д, где а арил = $2\text{-}CH_3OC_6H_4$, арил′ = $4\text{-}CH_3OC_6H_4$;

б 2-$CH_3OC_6H_4$, 4-HOC_6H_4; в 4-$CH_3OC_6H_4$, 4-HOC_6H_4; г 4-$CH_3OC_6H_4$, 4,3-$HOC_6H_3CH_3$; д 4-$CH_3OC_6H_4$, 4,3-$CH_3OC_6H_3$-CH_3). При аналогичной р-ции II с *м*- или *п*-крезолами или резорцином образуются лактоны β-(2-окси-4-метил)-(IVа), β-(2-окси-5-метил)-(IVб) и β-(2,4-диокси)-(IVв)-фенил-β-(4-метокси)-фенилглутаровых к-т, превращающиеся после гидролиза и метилирования в к-ты $HOOCH_2CArC(4\text{-}CH_3OC_6H_4)CH_2COOH$ (Vа—в, где а Ar = 2,4-$CH_3OC_6H_3CH_3$; б 2,5-$CH_3OC_6H_3CH_3$; в 2,4-$(CH_3O)_2C_6H_3$). IIIб—г метилированы $(CH_3)_2SO_4$ в IIIа, *бис*-(4-диметоксифенил)-глутаровую к-ту и IIIд соответственно. Строение IIIа—д и Vа—в подтверждено превращением при действии 80%-ной H_2SO_4 в смеси I или II и кумарин-4-уксусной к-ты (VI) или соответствующих ее производных. I, т. пл. 161° (разл., из воды), получена гидролизом и последующим метилированием $(CH_3)_2SO_4$ VI. К взвеси 10 *г* I в 80 *мл* 80%-ной H_2SO_4 постепенно добавляют 20 *мл* анизола, размешивают 20 час. при 20°, выливают на 250 *г* льда, через 4 часа продукт отделяют, обрабатывают 20%-ным р-ром соды, подкисляют 5 н. HCl, на следующий день нейтрализуют 2 н. р-ром NaOH, нагревают, приливают 10%-ный р-р $(CH_3COO)_2Ba$ и из образующейся Ba-соли выделяют IIIа, выход 4 *г*, т. пл. 172° (разл.); ангидрид (А), т. пл. 135° (из бзл.-петр. эф.), анил, т. пл. 186° (из сп.). Аналогично получают (указаны т. пл. в-в в °С): IIIб, 213 (разл.; из разб. сп.), ацетат (АЦ), 205 (разл., из разб. спирта), анил, т. пл. 240°, ацетат А (Ац А), 135 (из ацетона-CCl_4); IIIв, 214 (разл.; из разб. сп.), АЦ, 205 (разл.), анил, 175 (из сп.), АЦ А, 137 (из ацетона-CCl_4); IIIг, 117 (разл.; из разб. CH_3COOH), АЦ, 165 (разл.; из разб. сп.). анил, 178 (из разб. ацетона), Ац А, 120; IIIд, 178 (разл.), анил, 189 (из сп.), А, 140 (из ацетона-петр. эф.); IVа, 160 (из разб. ацетона); IVб, 155 (из ацетона); IVв, 172 (из воды). IVа—в гидролизуют 10%-ным р-ром щелочи, метилируют $(CH_3)_2SO_4$ и выделяют через Ba-соли Vа, 129 (разл.), анил, 195 (из сп.), А, 175; Vб, 202 (из разб. CH_3OH), анил, 210, А, 130, и Vв, 139 (разб.), АЦ, 159 (из CH_3COOH), анил, 187 (из разб. сп.), А, 137 (из бзл.-петр. эф.).

Л. Щукина

11250. **Окисление пирокатехина в муконовую кислоту. Поспишил, Эттель** (Oxydace pyrokatechinu na kyselinu mukonovou. Pospíšil Jan, Ettel Viktor), Chem. průmysl, 1957, 7, № 5, 244—248 (чешск.; рез. русск., англ.)

Пирокатехин (I) окисляется в *цис-цис*-муконовую к-ту (II) в смеси CH_3COOH, $(CH_3CO)_2O$ (III) и 30%-ной H_2O_2 не хуже, чем в CH_3COOH и 80%-ной H_2O_2. Р-ция ускоряется солями Mn^{2+}, Cu^{2+} и Fe^{3+}. Насыщ. р-р I в CH_3COOH понемногу добавляют к смеси 1474 *г* III и 227 *г* 30%-ной H_2O_2 до покраснения, что свидетельствует об образовании 1,2-бензохинона, через 1—1,5 часа добавляют катализатор (0,0001—0,015 моля) и после перемешивания 30—40 час. при 30° выдерживают 4—5 дней на холоду, выход II 76,4%, конверсия H_2O_2 65—71%. Примерно такие же результаты получены в смеси 402 *г* III и 85 *г* 80%-ной H_2O_2, а также 480 *г* лед. CH_3COOH и 85 *г* 80%-ной H_2O_2. В реакционной смеси образуется надуксусная к-та, конц-ия которой достигает максим. значения (50—52%) в течение 15—20 час. II, т. пл. 183—187° (из сп.), при гидрировании образует адипиновую к-ту, т. пл. 150°, с р-ром HCl-газа в CH_3OH при 20° дает диметиловый эфир II, выход 61%, т. пл. 73,4° (из CH_3OH), а с H_2SO_4 дает лактон II (IV), т. пл. 110°. Кроме II, в процессе окисления образуется фумаровая, щавелевая к-ты и IV. R_f II 0,755, *цис-транс*-муконовой к-ты 0,767 (т. пл. 190°), *транс-транс*-муконовой к-ты 0,780 (т. пл. 297—299°) и IV 0,942.

И. Котляревский

11251. **О некоторых реакциях диазосолей с непредельными соединениями. V. Реакции с α,β-непредельными альдегидами. Малиновский, Бенбенек** (O pewnych reakcjach soli dwuazoniowych ze związkami nienasyconymi. V. Reakcje z α,β-nienasyconymi aldehydami. Malinowski Stanisław, Benbenek Stanisław), Roczn. Chem., 1956, 30, № 4, 1121—1127 (польск.; рез. англ.)

Конденсацией диазохлоридов с акролеином (I), метилакролеином и этилакролеином в водно-ацетоновом р-ре в присутствии HCl и $CuCl_2$ получены производные 2-хлор-3-фенилпропионового альдегида, содержащие Cl или NO_2 в бензольном кольце по схеме: $3\text{-Y-4-XC}_6H_3N_2Cl + CH_2{=}CRCHO \rightarrow 3\text{-Y-4-XC}_6H_3CH_2CR(Cl)CHO + N_2$, где X = H, Cl, NO_2; Y = H, Cl; R = H, CH_3, C_2H_5. Установлено, что эти соединения, подвергаемые действию пиперидина, отщепляют HCl и превращаются в производные коричного альдегида. Надуксусная к-та в р-ре уксусной к-ты окисляет их до соответственных производных α-хлорпропионовой к-ты. 76,5 *г* *п*-хлоранилина в 225 *г* 20%-ного HCl и 50 *г* льда диазотируют р-ром 123 *г* 33%-ного $NaNO_2$, прибавляют 33 *г* I в 150 *г* ацетона и 5 *г* $CuCl_2$, через 24 часа органич. слой растворяют в 200 *г* C_6H_6 и перегоняют, получают 3-(*п*-хлорфенил)-2-хлорпропионовый альдегид (II), выход 37,6%, т. кип. 136—137°/7 *мм*. 4 *г* II и 25 *г* пиперидина нагревают 20 час., отгоняют 300 *мл* с паром; в остатке *п*-хлоркоричный альдегид, выход 34%, т. пл. 61—62° (из CH_3OH + эф.). 10,1 *г* II и 50 *г* р-ра надуксусной к-ты (добавлением 100 *г* 28%-ной H_2O_2 к 450 *г* уксусного ангидрида и выдерживанием на 24 часа) оставляют стоять 7 суток, прибавляют воды и через 24 часа собирают масло, отгоняют с паром 500 *мл*; в остатке 2-хлор-3-(*п*-хлорфенил)-пропионовая к-та (III), выход 52%, т. пл. 98,5—99,5°. Аналогично из 12,75 *г* *п*-хлоранилина в 25 *мл* 30%-ной HCl, 10 *мл* воды, 30 *г* льда, 20 *мл* 33%-ного $NaNO_2$, 7 *г* акрилонитрила в 50 *мл* ацетона и 2 *г* $CuCl_2$ получают нитрил III (IV), выход 53%, т. кип. 162°/16 *мм*. 2 *г* IV, 30 *г* 15%-ной HCl и 10 *г* лед. CH_3COOH нагревают 20 час., отгоняют с паром 200 *мл*, в остатке III, выход 39%. Сообщение IV см. РЖХим, 1955, 40111.

W. Lewenstein

11252. **Оксикетоны. Часть VII. Перегруппировка Фриса эфиров *о*- и *м*-метоксибензойных кислот и изучение ее механизма. Сахария, Шарма** (Hydroxy ketones. Part VII — The Fries reaction of the esters of *o*- and *m*-methoxybenzoic acids and a study of its mechanism. Saharia G. S., Sharma B. R.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, BC16, № 3, B125—B128 (англ.)

В продолжение прежней работы (см. часть VI, РЖХим, 1957, 71607) изучена перегруппировка Фриса (ПФ) 2- и 3-$CH_3OC_6H_4COOR$ (I, II), где R = C_6H_5, $CH_3C_6H_4$ или нафтил. Авторы придерживаются взгляда, что в сложных эфирах, подвергаемых ПФ, комплексообразование с $AlCl_3$ (III) происходит за счет О-атома феноксигруппы, а не карбонильного кислорода. Это подтверждается тем, что II в отличие от *п*-изомера лишь в незначительной степени претерпевает нормальную ПФ с одновременным деметилированием (с 1,3 моля III выход диоксикетонов (ОК) 20—30%); преимущественно же наступает только деметилирование. Это объясняется большей склонностью II по сравнению с *п*-изомером образовывать комплекс с III за счет О-атома CH_3O-группы вследствие более высокой электронной плотности на этом атоме. Еще меньшая способность I давать ДОК при ПФ (с 1,3 моля III образуется только 2-HOC_6H_4-COOR (IV)) объяснена пространственным влиянием *о*-CH_3O-группы, препятствующей комплексообразованию III с О-атомом феноксигруппы. 1 моль 2- или

3-$CH_3OC_6H_4COCl$ и 1,1 моля соответствующего фенола нагревают при ~100° до прекращения выделения HCl (1,5 часа), получают I или II, выход 70—90%; перечисляются I или II, R, т. пл. в °С (из водн. сп.): **I**, C_6H_5 (**Iа**), 57; **I**, *n*-$CH_3C_6H_4$ (**Iб**), 50; **I**, *м*-$CH_3C_6H_4$ (**Iв**), 55; **I**, *o*-$CH_3C_6H_4$ (**Iг**), 40—41; **I**, α-нафтил (**Iд**), 96; **I**, β-нафтил (**Iе**), 66; **II**, C_6H_5 (**IIа**), 66; **II**, *n*-$CH_3C_6H_4$ (**IIб**), 67; **II**, *м*-$CH_3C_6H_4$ (**IIв**), 40; **II**, *o*-$CH_3C_6H_4$ (**IIг**), — (т. кип. 264—266°/750 *мм*); **II**, α-нафтил (**IIд**), 100 (из сп. + ацетон); **II**, β-нафтил (**IIе**), 108 (из сп. + ацетон). 1 моль II и 1,3 моля III нагревают при 120—160° 2 часа, гидролизуют охлажд. льдом HCl (к-той), экстрагируют эфиром, экстракт промывают 5%-ным $NaHCO_3$, 5%-ным Na_2CO_3, (р-р А) и 2%-ным NaOH (р-р Б) и водой; из р-ра А подкислением и экстракцией эфиром выделяют смесь *o*- и *n*-изомерных ОК, выход 20—30%; *o*-ОК извлекают горячим лигроином; из р-ра Б выделяют *м*-HOC_6H_4COOH и ее эфиры. Перечисляются исходный II, заместители в полученном ОК, т. пл. в °С (р-ритель), т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона в °С: **IIа**, 2,3′-$(HO)_2$, 127 (лигр.), 267—268; **IIа**, 3,4′-$(HO)_2$, 196—197, 257; **IIб**, 2,3′-$(HO)_2$-5-CH_3, 136 (водн. сп.); 244; **IIв**, 2,3′-$(HO)_2$-4-CH_3, 105 (петр. эф.), —; **IIв**, 2-CH_3-4,3′-$(HO)_2$, 173 (воды), 237—238; **IIг**, 2,3′-$(HO)_2$-3-CH_3, 144 (лигр.), 233—235; **IIг**, 3-CH_3-4,3′-$(HO)_2$, 172 (водн. сп.), 266; **IIд**, предположительно 3′-оксифенил-1-оксинафтил-(2)-кетон, 174 (бзл.), 308 (разл.); **IIе**, 3′-оксифенил-2-оксинафтил-(1)-кетон, 178 (бзл.), —. В последнем случае выделяют также β-нафтиловый эфир *м*-оксибензойной к-ты, т. пл. 140° (из сп.). ПФ I проводят аналогично описанному выше, эфирный экстракт промывают р-рами $NaHCO_3$, Na_2CO_3 и водой; из эфирного р-ра с выходами > 60% выделяют IV (идентифицируют гидролизом в к-ты); перечисляются R, т. пл. IV в °С (р-ритель): C_6H_5 (**IVа**), 41—42; *n*-$CH_3C_6H_4$, 39 (т. кип. 90—92°/20—22 *мм*); *м*-$CH_3C_6H_4$, 76 (сп.); *o*-$CH_3C_6H_4$, 35—36; α-нафтил, 84 (сп.); β-нафтил, 95 (сп.). ПФ I с 2,6 моля $AlCl_3$ при 160° дает следующие результаты: из **Iа** получают 2,4-$(HO)_2C_6H_3COC_6H_5$ (**V**), выход низкий, т. пл. 150° (из бзл.); из **Iв** — 2-CH_3-4-$HOC_6H_3COC_6H_4$-OH-2′, выход низкий, т. пл. 146° (из сп.); **Iб** и **Iг** в этих условиях вместо ОК дают **IV**. **V** образуется также при ПФ **IVа**.

В. Скородумов

11253. О производных фульгеновой кислоты и продуктах их восстановления. Фрейденберг, Кемперман (Über Fulgensäuren und ihre Reduktionsprodukte. Freudenberg Karl, Kempermann Theo), Liebigs Ann. Chem., 1957, **602**, № 1-3, 184—199 (нем.)

Конденсацией $(CH_2COOC_2H_5)_2$ (I) с ароматич. альдегидами получен ряд производных фульгеновой к-ты R″OOCC(=CHR)C(=CHR)COOR′ (IIа—к, где неуказанные R везде H; **а** R = C_6H_5; **б** R = 4-$CH_3OC_6H_4$; **в** R = 4,3-$OCH_2OC_6H_3$; **г** R = 4-CH_3OCH_2O-3-$CH_3OC_6H_3$; **д** R = 4-HO-3-$CH_3OC_6H_3$; **е** R = C_6H_5, R′ = R″ = CH_3; **ж** R = C_6H_5, R″ = CH_3; **з** R = 4-$CH_3OC_6H_4$, R′ = R″ = CH_3; **и** R = 4,3-$OCH_2OC_6H_3$, R′ = R″ = CH_3; **к** R = 4-HO-3-$CH_3OC_6H_3$, R′ = R″ = CH_3) и изучено восстановление некоторых II. Продукт конденсации I с C_6H_5CHO и C_2H_5ONa в эфирном р-ре растворяют в воде, экстрагируют эфиром, водн. слой подкисляют HCl, экстрагируют эфиром, эфирный р-р упаривают, остаток кипятят в C_6H_6 и кристаллизацией получают **IIа**·CH_3COOH, выход 25—40%, т. пл. 215° (из лед. CH_3COOH). К р-ру 10 *г* **IIа** в 100 *мл* абс. CH_3OH прибавляют 1 *мл* конц. H_2SO_4, кипятят 10 час., отгоняют CH_3OH, добавляют воды, экстрагируют эфиром, экстракт встряхивают с р-ром соды и из водн. слоя отделяют Na-соль. Na-соль растворяют в горячей воде и добавлением HCl выделяют **IIж**, т. пл. 150—151° (из бзл.); Na-соль, т. пл. 227°. К р-ру 1 *г* **IIа** в 30 *мл* абс. CH_3OH добавляют эфирный р-р CH_2N_2 до появления желтой окраски смеси и получают **IIе**, выход 100%, т. пл. 116° (из CH_3OH). Аналогично **IIа** конденсацией *n*-$CH_3OC_6H_4CHO$ с **I** получен **IIб**, выход 14%, т. пл. 240—241° (из лед. CH_3COOH; разл.), а из пиперональ и **I** — **IIв**, выход 41%, т. пл. 223—225° (из ацетона-бзл.). К р-ру 2,5 *г* **IIб** в 180 *мл* тетрагидрофурана прибавляют эфирный р-р CH_2N_2, разлагают лед. CH_3COOH, отгоняют в вакууме р-ритель и получают **IIз**, выход 78%, т. пл. 159—161° (из CCl_4). Аналогично из **IIв** получают **IIи**, выход 67%, т. пл. 183,5—184,5° (из тетрагидрофурана-эф.), а из **IIд** — **IIк**, т. кип. 260°/0,01 *мм* (разл.). К р-ру 50 *г* ванилина в 200 *г* толуола прибавляют по каплям р-р 7,5 *г* Na в 80 *мл* CH_3OH, осадок суспендируют в 230 *мл* толуола и к суспензии при —15° прибавляют по каплям 27 *г* хлордиметилового эфира, дают стоять 10 час. при ~20° и по описанному методу (Pauly H., Wäscher K., Ber., 1923, **56**, 609) получают метоксиметилванилин (**III**), выход 63%, т. кип. 125°/0,8 *мм*, т. пл. 30°. В 50 *мл* эфира вносят 5 *г* Na и тремя порциями р-р 40 *г* **III** и 17,2 *г* **I** в 80 *мл* эфира. После первой порции к смеси прибавляют по каплям абс. спирт и нагревают до начала р-ции. По окончании р-ции оставляют на ~16 час., отгоняют эфир, прибавляют 200 *мл* воды, кипятят 1 час с 2 *г* NaOH, по охлаждении экстрагируют этилацетатом, водн. слой подкисляют HCl, экстрагируют эфиром и по охлаждении эфирного р-ра (0°, 2—3 дня) отделяют **IIг**, выход 26%, т. пл. 177—178° (из CH_3OH-эф.-петр. эф.). Кипятят 0,5 *г* **IIг** в 5 *мл* $(CH_3CO)_2O$, по охлаждении выливают в воду при 60° и получают ангидрид (А) **IIг**, выход 83%, т. пл. 154—155° (из этилацетата). Аналогично из **IIд** получают А **IIд**, выход 84%, т. пл. 200—202° (из лед. CH_3COOH). К р-ру 1 *г* **IIг** в 10 *мл* тетрагидрофурана прибавляют по каплям 10 *мл* воды и 5 *мл* 2 н. H_2SO_4, кипятят 25 мин. в токе N_2, по охлаждении разбавляют водой, экстрагируют этилацетатом и получают **IIд**, выход 0,35 *г*, т. пл. 245—247° (разл.; из $CH_3O(CH_2)_2OH$-вода). Кипятят 1 *г* **IIк** с 4 *мл* лед. CH_3COOH, 4 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 2 каплями конц. H_2SO_4, выливают в горячую воду, по охлаждении экстрагируют эфиром и получают ацетат **IIк** (**IV**), выход 70%, т. пл. 134°; **IV**·CH_3OH, т. пл. 105—108°. Маточный р-р после отделения **IIг** упаривают, остаток размешивают с $CHCl_3$ и через ~16 час. (~0°) отделяют 3-метокси-4-метоксиметоксифенилитаконовую к-ту (**V**), выход 15%, т. пл. 158—159° (из C_4H_9OH); А, т. пл. 145—146° (из бзл.). Конденсируют обычным способом **I** и **III** в эфирном р-ре, к р-ру добавляют баритовую воду, осадок фильтруют, фильтрат подкисляют и получают метоксиметилванилиновую к-ту, т. пл. 155—156° (из бзл.). В р-р 5,3 *г* **IIе** в 530 *мл* эфира в атмосфере N_2 45 мин. прибавляют по каплям 2,4 *г* $LiAlH_4$ в 100 *мл* эфира при —20°, размешивают 5 час. при этой т-ре, добавляют 25 *мл* этилацетата и при ~20° 250 *мл* воды, вносят твердую CO_2, эфирный р-р упаривают, остаток растворяют в C_6H_6 и через 24 часа отделяют 2,3-дибензальбутандиол-1,4 (**VI**), выход 41%, т. пл. 111—112° (из бзл.). Аналогично при —70° (обратный порядок загрузки) получают диметиловый эфир (ДМЭ) бензилбензальянтарной к-ты (**VII**), выход 50%, т. пл. 85—86° (из CH_3OH); к-та, т. пл. 154° (из воды), и из **IIи** — 2,3-дипиперональбутандиол-1,4 (**VIII**), выход 30%, т. пл. 147—148° (из бзл.). Кипятят 2 мин. 0,3 *г* **VI**, с 0,6 *г* C_6H_5NCO, по охлаждении разбавляют C_6H_6 и получают *бис*-фенилуретан, выход 74%, т. пл. 155° (из бзл.). Аналогично из **VIII** получают соответствующий *бис*-фенилуретан, выход 60%, т. пл. 216—217° (из C_4H_9OH). Гидрируют 10 мин. 0,5 *г* **VI** над 250 *мг* 20%-ным $Pd/BaSO_4$ в 15 *мл* этилацетата, упаривают р-ритель и получают продукт гидри-

рования **VI**. Аналогично из **VII** (5 час.) получают ДМЭ 2,3-дибензилянтарной к-ты, т. пл. 103—104 (из CH_3OH), и из **VIII** (25 мин.) — продукт гидрирования **VIII**. Р. Журин

11254. Синтез моно-и диэфиров дифеновой и диоксидифеновой кислот. Пател, Блэкберн, Дженкинс (Synthesis of mono- and diesters of diphenic and dihydroxydiphenic acids. **Patel Harshadray R., Blackburn Dale W., Jenkins Glenn L.**), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient., Ed., 1957, 46, № 1, 51—54 (англ.)

В развитие предыдущей работы (Demers F. X., Jenkins G. L., J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient., 1952, 41, 61) с целью получения антигистаминовых и спазмолитич. препаратов синтезированы аминоалкиловые эфиры дифеновой к-ты (I, к-та) и ее производных. 2-$ClCOC_6H_4C_6H_4COOC_2H_5$-2′ (**II**) получают действием $SOCl_2$ на 2-$HOOCC_6H_4C_6H_4COOC_2H_5$-2′. К смеси 850 *мл* дымящей HNO_3 и 80 *мл* конц. H_2SO_4 прибавляют 1,35 моля **I**, нагревают до 90—95°, через 6 час. выливают на лед и отфильтровывают смесь 4,4′- и 4,6′-динитродифеновых к-т (**III**) выход 89,2%. **III** восстанавливают Sn + HCl и отфильтровывают нерастворимый в воде дихлоргидрат 4,6-диаминодифеновой к-ты, т. пл. к-ты 327—330° (разл.); упариванием фильтрата выделяют дихлоргидрат 4,4′-диаминодифеновой к-ты (**IV**, к-та), выход 56,2%, т. пл. 256—259° (разл.). **IV** тетразотируют, добавляют 2 *г* мочевины и р-р тетразосоединения в разб. HCl упаривают, получают 4,4′-диоксидифеновую к-ту (**V**), т. пл. 282—285° (разл.; из воды); диметиловый эфир, т. пл. 209—211° (из 30%-ного CH_3OH); диэтиловый эфир, т. пл. 151—153° (из 30%-ного сп.). 0,0511 моля **V** и 1,53 моля $(CH_3CO)_2O$ кипятят 5 час. и отфильтровывают 4,4′-диацетоксидифеновый ангидрид (**VI**), выход 29,4%, т. пл. 216—219° (из толуола). 0,015 моля **VI** и 55 *мл* абс. спирта кипятят 1,5 часа выделяют моноэтиловый эфир **VI**, выход 95%, т. пл. 161,5—163° (из разб. сп.). К р-ру 0,0365 моля **V** в 100 *мл* 10%-ного NaOH прибавляют в два приема 0,125 моля $(CH_3)_2SO_4$, кипятят 2 часа, прибавляют 4 *г* NaOH в 5 *мл* воды, кипятят 2 часа, подкисляют конц. HCl и фильтруют, получают 4,4′-диметоксидифеновую к-ту (**VII**), выход 86,8%, т. пл. 241—243,5° (из воды). 0,0247 моля ангидрида **VII** и 35 *мл* абс. спирта кипятят 1 час, выход моноэтилового эфира **VII** 63,5%, т. пл. 139—142° (из разб. сп.). Р-р 0,0158 моля моноэтилового эфира **VII** в 40 *мл* C_6H_6 и 0,05 моля $SOCl_2$ кипятят 7 час., отгоняют C_6H_6 и $SOCl_2$ в вакууме, выделяют хлорангидрид 4,4′-диметокси-2-карбэтоксидифенилкарбоновой-2′ к-ты (**VIII**, к-та), т. пл. 119—121° (из бзл. + + петр. эф.). Хлорангидрид **VIII** и 0,016 моля $(C_2H_5)_2$-NCH_2CH_2OH (**IX**) кипятят 2,5 часа в 50 *мл* C_6H_6, извлекают разб. HCl, подщелачивают содой и извлекают эфиром 2-диэтиламиноэтиловый эфир **VIII** (**VIIIa**), отгоняют эфир и избыток **IX**, растворяют в эфире и добавлением эфира, насыщ. HCl (газом), осаждают хлоргидрат **VIIIa**. Таким же путем получают 2-диэтиламиноэтиловый эфир 4,4′-диокси-2-карбэтоксидифенилкарбоновой-2′ к-ты. 0,05—0,1 моля ангидрида I и 0,05—0,1 моля аминоспирта нагревают в 10—50 *мл* $CH_3COC_2H_5$ 1—2 часа при ~ 95°, получают следующие 2-$ROOCC_6H_4C_6H_4COOH$-2′ [перечисляются R, выход в %, т. пл. в °C (р-ритель)]: 3-диэтиламинопропил, 56,2, 139—140 (бзл.): 3-(ди-*н*-бутил)-аминопропил, 26,8, 109—110 (*н*-C_3H_7OH); 1-метил-2-диметиламиноэтил, 43,9; 133—134 (бзл.); 2-метил-2-диэтиламиноэтил, 35,9, 182—183 (водн. ацетон); 1-метил-4-диэтиламинобутил, 20,3, 115—117 (сп.). 0,05 моля изобутиламиноэтанола-2 в 15 *мл* $CHCl_3$ насыщают HCl (газом), добавляют 0,05 моля **II**, кипятят 12 час., удаляют $CHCl_3$ растирают с эфиром и выделяют хлоргидрат 2-$C_2H_5OOCC_6H_4C_6H_4COOR$-2′ (**X**), $R = CH_2CH_2NHC_4H_9$-*изо*, выход 45,6%, т. пл. 145—146° (из сп.). Аналогично (120 час. кипячения) из 1-циклогексиламинопропанола-2 и **II** получают **X**, $R = CH(CH_3)CH_2NHC_6H_{11}$, выход 49,6%, т. пл. 149—150° (из эф.). 0,05 моля **II**, 0,05 моля 3-диэтиламинопропанола и 40 *мл* C_6H_6 кипятят 12 час., получают **X**, $R = CH_2CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$ выход 57,6%, т. пл. 109—110° (из сп.). Так же (кипячение 3,3 часа) получают **X**, $R = CH(CH_3)CH_2N(CH_3)_2$, выход 28,6%, т. пл. 133,5—134,5° (из сп.). П. Аронович

11255. Достижения в области синтеза диметилтерефталата. Огата, Итагаки, Ямасита (テレフタール酸ジメチルエステル合成のその後の發展について. 小方和夫，板垣宏，山下源太郎），有機合成化學協會誌, Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan, 1957, 15, № 6, 275—286 (японск.)

Обзор. Библ. 232 назв.

11256. Исследование в области синтеза терефталевой кислоты и ее производных. II. Хлорметилирование толуола и окисление ксилилхлорида. Хасимото, Оно, Нагахама, Акиёси (テレフタル酸およびその誘導體の合成に關する研究. トルエンのクロルメチル化およびキシリルクロリドの硝酸化.その2. 橋本靜信，小野藤男，長浜靜男，秋吉三郎），工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 10, 1196—1198 (японск.)

Хлорметилирование толуола (параформ, $ZnCl_2$, пропускание HCl (газ) при нагревании, см. Blanc G. L., Bull. soc. chim. France, 1923, (4) 33, 313, или Org. Reactions, 1942, т. I, стр. 84) независимо от времени р-ции (0,5—5 час.) и т-ры (50—80°) приводит к смеси, содержащей в среднем ~55% *n*-хлорметилтолуола (**I**) и ~ 45% *о*-хлорметилтолуола (**II**); *м*-изомер (**III**) не образуется при 50°, но получается в кол-ве 0,2—3% при 60—80°. Окисление ксилилхлоридов 5%-ной HNO_3 (кипячение 8,5 часа) проходит легче всего для **I** (общий выход продуктов окисления 81%), затем для **III** (71%) и **II** (67%). Из **I** и **II** образуется 62% толуиловой к-ты (**IV**) и 5% (или 19% для **I**) толуилового альдегида (**V**). В случае **III** выход **IV** 12%, а **V** 59%. Окисление 60%-ной HNO_3 (кипячение 7,5 часа, в случае **III** 6,5 часа) легче всего идет также для **I**, общий выход продуктов окисления 92% (45% **IV**, 21% *n*-хлорметилбензойной к-ты и 26% нитрокислот) для **II** 72% (15% **IV**, 35% *о*-хлорметилбензойной к-ты и 22% нитрокислот), для **III** 76% (45% *м*-хлорметилбензойной к-ты и 31% нитрокислот). Л. Яновская

11257. Изучение расщепления молекул при каталитическом гидрировании. XVI. Каталитическое гидрирование *n*-оксибензонитрила. Танака, Ватанабэ, Хата. XVII. Каталитическое гидрирование этилового эфира цианбензойной кислоты. Ватанабэ. XVIII. Затруднение каталитического гидрирования ароматических нитрилов нитро- и аминогруппами. (2). Ватанабэ (p-オキシベンゾニトリルの接觸的水素化接觸的水素化による分子の開裂に關する研究. 第16報.田中英，渡邊健一，畑一夫. 接觸的水素化による分子の開裂に關する研究. 第 報. 渡邊健一. 接觸的水素化による分子の開裂に關する研究. 第18報. 渡邊健一），日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 6, 980—984; № 8, 1272—1275; № 11, 1741—1745 (японск.)

XVI. Гидрирование *n*-HOC_6H_4CN (**I**) над смешанным катализатором (NiO·CuO, Ni : Cu = 6 : 4, 15 *г* на 12 *г* SiO_2, восстановлен при 300°) приводит в основном к *n*-крезолу (**II**), выход от 67,3% (при 260—290°) до 74,7% (при 453°), одновременно образуется немного толуола (**III**), выход от 2,3% (при 260°) до 9,7% (при 453°); в случае проведения процесса при 453° наблюдается также образование 3,2% C_6H_6 (**IV**), следы **IV** обнаружены также при 398°. В этих же условиях C_6H_5CN (**V**) гидрируется с образованием **III** и **IV**, выход **III** сни-

жается с увеличением т-ры от 86,5% (при 260°) до 17,5% (при 398°), а выход IV возрастает с ростом т-ры от 1% (при 260°) до 35% (при 351 или 398°). Таким образом, наличие OH-группы в пара-положении к CN-группе препятствует отщеплению последней при каталитич. гидрировании. С целью выяснения механизма р-ции гидрирования I проведено гидрирование II в тех же условиях, при этом наблюдается образование III с выходом 76,8% (при 293° за 223 мин.), уменьшение времени до 150 мин. (при 290°) снижает выход III до 65%, одновременно образуется вода. Предложен следующий механизм гидрирования I: I → II → III; I → → V → IV; V → III.

XVII. Изучено гидрирование *n*-$CNC_6H_4COOC_2H_5$ (I) в паровой фазе над катализатором из 14 *г* смеси NiO, CuO (Ni : Cu = 6 : 4) + 11 *г* SiO_2. Наибольший выход (70%) нормального продукта р-ции *n*-$CH_3C_6H_4COOC_2H_5$ (II) наблюдается при 280°, побочно получается *n*-$CH_3C_6H_4COOH$ (III) (восстановление и омыление I); (*n*-$C_2H_5OCOC_6H_4CH_2)_2$ (IV), CO_2 (декарбоксилирование III) и вода (восстановление CO_2). Снижение т-ры гидрирования до 260° уменьшает выход II до 56%, причем побочно образуются III и IV, повышение т-ры до 300° снижает выход II до 27%, одновременно увеличивается кол-во побочных продуктов, помимо III и IV образуются толуол, $C_6H_5COOC_2H_5$, *n*-$CHOC_6H_4COOC_2H_5$ (последний образуется по схеме: I → RCH = NH → → RCHO + NH_3) и сложный эфир невыясненного строения с т. кип. 220—260°; при 330° р-ция принимает совершенно иной характер и II не образуется вовсе. Таким образом, наличие карбэтоксигруппы мешает нормальному гидрированию CN-группы.

XVIII. С целью определения влияния NO_2- и NH_2-групп на разрыв C≡N-связи при гидрировании (ГД) ароматич. нитрилов изучено каталитич. ГД бензонитрила (I), *n*-нитробензонитрила (II), смесей I и $C_6H_5NO_2$, смесей I с анилином (III), *n*-аминобензонитрила (IV) и *o*-аминобензонитрила (V) с катализатором NiO-CuO (6 : 4), на SiO_2 при 250—330°. Затруднение ГД C≡N-группы в присутствии NO_2- и NH_2-групп объясняется адсорбцией в первую очередь NH_2- и NO_2-групп на активных центрах катализатора. ГД I дает ~90% толуола (VI), а II — только ~40% VI; выход VI падает до 60% при ГД смесей равных кол-в I и $C_6H_5NO_2$. Вода, образующаяся при ГД NO_2-групп, также препятствует ГД CN-группы; так при ГД I в присутствии небольшого кол-ва воды выход VI ~60%. Наличие NH_2-групп в гидрируемом продукте (IV или смесь I с III) препятствует ГД CN-групп в значительно меньшей степени, чем наличие NO_2-групп. При ГД IV получено 80% *n*-толуидина (VII), а ГД смеси I с III дало 60% VI; добавки воды и в этом случае снижают выходы. ГД IV в присутствии воды дало 60% VII. Большое влияние имеет положение NH_2-группы: V гидрируется с образованием только 8% *o*-толуидина. После предварительного проведения через катализатор III ГД I приходит только на 40%. Сообщение XV см. РЖХим, 1958, 7260.

Я. Яновская

11258. Нитрование ароматических соединений азотным ангидридом по радикальному механизму. Барышникова А. Н., Титов А. И., Докл. АН СССР, 1957, 114, № 4, 777—780

Нитрование ароматич. соединений действием N_2O_5 преимущественно по радикальному механизму осуществлялось при нагревании и в неполярной среде. К 200 *г* C_6H_6 при 70° за 40 мин. прибавлен р-р 5 *г* N_2O_5 в 50 *мл* CCl_4, выделено 0,9 *г* смеси нитрофенолов (главным образом, 2,4-динитрофенола), 1,25 *г* $C_6H_5NO_2$ и 1,21 *г* смеси динитробензолов (преимущественно *n*- и *м*-изомеров). Из 200 *мл* C_6H_5Cl и 5 *г* N_2O_5 в 50 *мл* $C_2H_2Cl_4$ при 100° образовалось 1,4 *г* смеси нитрохлорфенолов, 1,2 *г* смеси нитрохлорбензолов и выше кипящие в-ва. Подобные результаты получены с $C_6H_5NO_2$. При нитровании толуола получены главным образом фенилнитрометан, эфиры бензилового спирта, бензальдегид, мононитротолуолы и немного динитропроизводных. Приведены соображения о механизме изучаемых р-ций.

А. Берлин

11259. Улучшенный метод получения нитрофениловых эфиров. Крейская (Eine verbesserte Methode zur Synthese neuer Nitrophenylester. Kreisky Selma), Acta chem. scand., 1957, 11, № 5, 913—916 (нем.)

Кипячением (1—4 часа) *n*-нитрофенола (I) с 1 молем хлорангидрида соответствующей к-ты и 0,05 *г-атома* Mg в 30 *мл* C_6H_6 в присутствии J_2 получены (в скобках указаны выход в %, т. кип. в °C/*мм* и (или) т. пл. в ° C): изомасляный (92, 36,5—37), масляный (92, 162—164/7, 12—14), изовалериановый (86, 158—160/6), валериановый (88, 155—156/3), капроновый (84, 174—175/6), лауриновый (79, 44,5—45), миристиновый (85, 54,5—55), стеариновый (86, 66,5—67) и олеиновый (50, 194—198/3) эфиры I.

Л. Щукина

11260. Реакция Дильса — Альдера с *о*-, *м*- и *n*-нитростиролами. Родс, Гопкинс, Хилтон (Diels-alder reactions of *o*-, *m*-, and *p*-nitrostyrene. Rhoads Sara Jane, Hopkins Charles B., Hylton Virginia M.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 3, 321—323 (англ.)

С целью изучения зависимости диенофильной активности (ДА) от положения электрофильного заместителя (NO_2-группа) в ароматич. ядре исследовано взаимодействие бутадиена (I) с *n*-(IIa), *o*-(IIб) и *м*-нитростиролами (IIв), приводящее к *n*-, *o*- и *м*-нитрофенилциклогексенам (IIIa—в). Строение IIIa—в подтверждено восстановлением в *n*-, *o*- и *м*-аминофенилциклогексаны (IVa—в). Поскольку IIa, б, в мало отличаются по ДА, авторы считают, что реакционную способность диенофила определяют не ионные силы, передающиеся по системе сопряженных связей а устойчивость промежуточного комплекса, который может быть стабилизован взаимодействием ненасыщ. центра с неспаренными электронами. Показано, что III термически устойчивы при 125°. IIв получают по описанному методу (Wiley R. H., Smith N. R., J. Amer. Chem. Soc., 1948, 70, 2295), причем отгонка IIв по ходу р-ции приводит к увеличению выхода до 78—88%, т. кип. 75—76°/35 *мм*, $n^{20}D$ 1,5485. 0,034 моля II, 0,08 моля I и 0,1 *г* гидрохинона нагревают в запаянной трубке при 125 ± 2° 40 час. В случае IIa реакционную смесь (РС) извлекают эфиром или C_6H_6, отгоняют р-ритель и димер I, сублимируют при 93°/10 *мм*, выход IIIa 60%, т. пл. 87,2—87,5° (из сп.). В случае IIб РС растворяют в эфире, удаляют р-ритель, димер I и IIб, отделяют IIIб молекулярной перегонкой при 0,2 *мм* и 90° (т-ра бани), выход 48%, т. пл. 24—25° (из сп.); дибромид, т. пл. 90,4—91° (из гексана). В случае IIв РС извлекают эфиром, IIIв перегоняют при 125°/0,6 *мм*, выход 44%, т. пл. 47,4—47,5° (из сп.). III гидрируют над Pt (из PtO_2) и получают IV (приведены в-во, выход в %, т. пл. в °C, производное, т. пл. в °C): IVa, 86, 50.8—52.4 (из водн. сп.); ацетильное 131,4—131,9; фенилтиомочевина, 157,8—158,1 (из сп.); IVб, 95, —, ацетильное, 101,2—102; бензоильное, 153,8—154,4 (из гексана); IVв, —, —, (т. кип. 123—125°/1,5 *мм*); бензолсульфонат, 128—128,2 (из сп.).

М. Карпейский

11261. Получение β-аминоспиртов. Хант, Мак-Хейл (The preparation of β-amino-alcohols. Hunt J. H., McHale D.), J. Chem. Soc., 1957, May, 2073—2077 (англ.)

Описано получение β-аминоспиртов (АС) путем восстановления α-бензоиламинокислот действием $LiAlH_4$ и

последующим омылением полученных β-бензиламиноспиртов. Этот способ особенно пригоден для получения оптич. активных АС. 12 *г* гиппуровой к-ты восстанавливают 8,4 *г* $LiAlH_4$ в 300 *мл* эфира в атмосфере N_2, через 70 час. смесь обрабатывают 10 *мл* воды и получают 4 *г* 2-бензиламиноэтанола, т. кип. 106—107°/0,5 *мм*, $n^{20,5}D$ 1,5419; пикрат, т. пл. 134°. Аналогично из 7,7 *г* бензоил-D-аланина и 4,5 *г* $LiAlH_4$ в 300 *мл* эфира получают 4,6 *г* D-2-бензиламинопропанола (I), т. пл. 45,5° (из циклогексана); $[\alpha]^{27,5}D$ — 44,5° (*c* 4; сп); кислый тартрат D-I, т. пл. 94° (из сп.); из 19 *г* бензоил-L-аланина получают 14 *г* L-I, т. пл. 45°, $[\alpha]^{21}D$ + 43,5° (*c* 4; сп.); кислый оксалат L-I, т. пл. 187° (из сп.). Из 7,8 *г* бензоил-DL-валина получают 5,36 *г* DL-2-бензиламино-3-метилбутанола, т. кип. 93—94°/0,01 *мм*, $n^{14}D$ 1,5212; пикрат, т. пл. 128—129° (из сп.). Р-р 1,6 *г* N-бензоил-L-β-фенилаланина в 50 *мл* эфира приливают к 0,5 *г* $LiAlH_4$ в 25 *мл* эфира, кипятят 5 час. и через 12 час. выделяют L-2-бензамино-3-фенилпропанол, т. пл. 169° (из бзл.), и L-2-бензиламино-3-фенилпропанол (II), т. пл. 60—61° (из петр. эф.), $[\alpha]^{23}D$ — 8,3° (*c* 5,03; сп.); оксалат II, т. пл. 208° (из сп.). 0,48 *г* II и 0,25 *г* кристаллич. $H_2C_2O_4$ растворяют в 30 *мл* водн. спирта (1 : 1), гидрируют над 1 *г* 10%-ного Pd/C 2 часа и получают 0,16 *г* оксалата L-α-(оксиметил)-фенетиламина (III), т. пл. 177° (из сп.). 0,23 *г* III обрабатывают 4 *мл* 10%-ного р-ра NaOH и выделяют L-2-амино-3-фенилпропанол, т. пл. 90—91°, $[\alpha]^{23}D$ — 24,7° (*c* 3,1; сп.). Восстановлением 5 *г* бензоил-L-глутаминовой к-ты (IV) 2 *г* $LiAlH_4$ в тетрагидрофуране получают 2 *г* L-2-бензаминопентан-1,5-диола, т. пл. 109° (из бзл.-этилацетата), $[\alpha]D$ — 28,6° (*c* 1,9; сп.). При восстановлении 3,3 *г* IV 3,5 *г* $LiAlH_4$ в 150 *мл* эфира (20 час.) получают 2-бензиламинопентандиол-1,5; монокислый оксалат, т. пл. 120 (из. сп.), $[\alpha]^{27}D$ + 8,1° (*c* 1,7; вода). Гидрированием 7,5 *г* α-амино-α-фенилуксусной к-ты 7,5 *мл* 2 н. HCl (24 часа) над Pt (из PtO_2) получают 6,8 *г* α-амино-α-циклогексилуксусной к-ты (V). К р-ру 10,2 *г* V в 50 *мл* воды прибавляют 5,2 *мл* конц. р-ра NaOH и при 0°—12 *мл* C_6H_5COCl, подкислением выделяют α-бензамино-α-циклогексилуксусную к-ту (VI), выход 14,2 *г*, т. пл. 200° (из водн. сп. 1 : 1); хининовая соль D-VI, т. пл. 149° (из водн. сп.. 3 : 2), $[\alpha]^{23}D$ — 112° (*c* 0,4; сп.); D-VI, т. пл. 171—172° (из бзл.), $[\alpha]^{23}D$ — 26,1° (*c* 0,803; 0,5 н. NaOH). Из D-VI получают D-V, $[\alpha]^{25}D$ — 33,8° (*c* 0,4; 5 н. HCl). L-VI, т. пл. 172—173°; $[\alpha]^{23}D$ + 25,9° (*c* 1,082; разб. NaOH). Из 1,88 *г* L-VI в 125 *мл* эфира и 0,82 *г* $LiAlH_4$ в 30 *мл* эфира (5 час. кипячения) получают *L*-2-бензамино-2-циклогексилэтанол (VII), т. пл. 166°, и 1,17 *г* *L*-2-бензиламино-2-циклогексилэтанола, т. кип. 141°/0,06 *мм*, $[\alpha]^{23}D$ + 8,1° (*c* 4,7; сп.), малеат VII, т. пл. 172° (из сп.); из 0,81 *г* VII получают *L*-2-амино-2-циклогексилэтанол, т. пл. 74° (из бзл.-петр. эф.), $[\alpha]^{25}D$ + 10,4° (*c* 4,4; сп.); малеат, т. пл. 186—187°. Из 12,75 *г* бензамино-α-фенилуксусной к-ты (VIII) получают 8,2 *г* D*L*-2-бензиламино-2-фенилэтанола (IX), т. пл. 69—70° (из петр. эф.); из 1,88 *г* *L*-VIII получают 0,94 *г* *L*-IX, т. пл. 86°, $[\alpha]^{25}D$ + 80,0° (*c* 2; сп.). Из 4,84 *г* D*L*-IX и ди-*n*-толил-*L*-винной к-ты получают соль, т. пл. 171° (разл.; из абс. сп.), из которой выделяют *L*-IX. Из 0,84 *г* *L*-IX получают оксалат *L*-IX, т. пл. 207 (разл.; из сп.), $[\alpha]^{25}D$ — 22,9° (*c* 1,7; вода), и из него — *L*-2-амино-2-фенилэтанол, т. пл. 77—78° (из петр. эф.), $[\alpha]^{25}D$ — 27,2° (*c* 9,9; CH_3OH). Т. Краснова

11262. **Применение реакции Риттера к окиси мезитила и халкону. Шёйер, Ботелью, Полинг** (Application of the Ritter reaction to mesityl oxide and chalcone. Scheuer Paul J., Botelho Henylson C., Pauling Crellin), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 6, 674—676 (англ.)

На примере окиси мезитила (I) и халкона (II) начато изучение поведения α,β-ненасыщ. кетонов в р-ции Риттера. Катализируемое H_2SO_4 присоединение C_6H_5CN (III) к I дает ожидаемый 4-метил-4-бензамино-2-пентанон (IV), строение которого подтверждено превращением под действием NaOCl в β-бензаминоизовалериановую к-ту и отщеплением NH_3 и C_6H_5-COOH при гидролизе. С CH_3CN (V) I дает 4-метил-4-ацетамино-2-пентанон (VI), что подтверждено анализом, ИК-спектром и аналогией с IV. Р-ция II с III ниже 55° не идет, а выше этой т-ры образуется незначительное кол-во 3-бензамино-3-фенилпропиофенона (VII), идентифицированного анализом и данными ИК-спектра. При р-ции II с V образуется очень мало 3-ацетамино-3-фенилпропиофенона (VIII), что установлено физич. методами и по аналогии с продуктом р-ции I; в основном образуется нейтр. кристаллич. в-во (IX) содержащее N и S. ИК-спектр и элементарный анализ этого в-ва позволили предположить, что оно является дигидратом сультама 2-(1′-ацетамино-2′-бензоил)-этилбензолсульфокислоты и что оно образовалось в результате сульфирования и последующей интрамолекулярной циклодегидратации. К р-ру 0,2 моля I и 0,21 моля III прибавляют при т-ре < 30° 20 *мл* конц. H_2SO_4, нагревают 1 час при 50°, выливают на 300 *мл* ледяной воды и получают IV, выход 45—55%, т. пл. 100—101° (из циклогексана-разб. сп.); 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 204—205° (из CH_3OH). К р-ру 0,30 моля I и 1 моля V прибавляют по каплям 60 *мл* конц. H_2SO_4 при т-ре < 30°, затем нагревают 2 часа при 70—80°, выливают на 400 *мл* воды со льдом и получают VI, выход 25%, т. кип. 145—146°/28 *мм*, т. пл. 47,5° (из циклогексана); ДНФГ, т. пл. 194—195° (из сп.). К смеси 0,1 моля III и 33 *мл* конц. H_2SO_4 при т-ре < 80° прибавляют в течение 12 мин. р-р 0,1 моля II в 0,3 моля III; перемешивают 1 час при 70—80°, выливают на 400 *мл* воды со льдом и получают VII, т. пл. 158—159° (из сп.-этилацетата); ДНФГ, т. пл. 238—239° (из 95%-ного ацетона). К р-ру 0,1 моля II и 0,4 моля V при т-ре < 30° прибавляют 34 *мл* конц. H_2SO_4, нагревают 4 часа при 70—80°, выливают на 300 *мл* ледяной воды и получают IX, т. пл 221°; семикарбазон, т. пл. 251—252°. Многократной кристаллизацией из HCON-$(CH_3)_2$, воды и разб. спирта выделен VIII, т. пл. 104—105°; ДНФГ, т. пл. 211° (из сп.). К. Хайкина

11263. **О действии окиси этилена на *o*-фенилендиамин. Савлевич** (O działaniu tlenku etylenu na *o*-fenylenodwuamine. Sawlewicz Józef), Roczn. chem., 1956, 30, № 3, 789—797 (польск., рез. нем.)

Синтезирован *o*-$NH_2C_6H_4NHCH_2CH_2OH$, т. пл. 109—110° (I), из *o*-фенилендиамина и окиси этилена в спирт. р-ре в атмосфере CO_2. Диацетильное производное I, т. пл. 137,5—138,5°. Нагреванием I с C_6H_5CHO в C_6H_6 получен 1-(2-оксиэтил)-2-фенилбензимидазол (II), т. пл. 151—152°; ацетильное производное II, т. пл. 82,5—83,5°. Конденсация с *м*-$NO_2C_6H_4CHO$ аналогично II приводит к 1-(2-оксиэтил)-2-(3′-нитрофенил)-бензимидазолу, т. пл. 152—153°. Из *o*-$NO_2C_6H_4CHO$ и I получен *o*-$NO_2C_6H_4CH{=}NC_6H_4NHCH_2CH_2OH$-*o*, т. пл. 113—114°. Из I и *n*-$ClSO_2C_6H_4NHCOCH_3$ синтезирован *o*-$OHCH_2CH_2NHC_6H_4NHSO_2C_6H_4NHCOCH_3$, т. пл. 180—181°, омыление которого HCl дает *o*-$OHCH_2CH_2NHC_6H_4$-$NHSO_2C_6H_4NH_2$, т. пл. 187—188°, обладающий сильным бактериостатич. действием. J. Wolf

11264. **Дальнейшие исследования производных стильбена и дифенилэтана. Новые синтетические ганглионарные вещества. Сообщение XI. Массарани, Д'Амброзио, Нарди** (Ulteriori ricerche sopra derivati stilbenici e difeniletanici. Nuovi gangliopegici di sintesi. Nota XI. Massarani E., D'Ambrosio R., Nardi D.), Farmaco. Ed., scient., 1957, 12, № 6, 475—482 (итал.; рез. англ.)

Исследовано влияние введения заместителей в тетраэтиламмониевые эфиры 4-оксистильбена и 4-оксифенилэтана на их физиологич. активность и подтверждено правило, согласно которому перевод в-в обладающих центральной антиникотиновой активностью в соли четвертичных оснований сообщает им сильную ганглионарную активность. 0,02 моля 4-(β-диэтиламиноэтил)-оксистильбена, 50 *мл* безводн. C_6H_6 и 0,022 моля $(CH_3)_2SO_4$ кипятят 1 час. Получают метилсульфат метилдиэтил-(β-4-стильбеноксиэтил)-аммония, выход 82%, т. пл. 156° (из изопропилового спирта). Аналогично получают этилсульфат триэтил-(β-4-стильбеноксиэтил)-аммония, выход 75%, т. пл. 107—108° (из сп.-эф.). При кипячении 8 час. 0,01 моля 4-β-(β,β′-диоксидиэтиламино)-этилоксистильбена и 20 *мл* C_2H_5J в 70 *мл* диоксана получается с выходом 41% йодистый этил-β,β′-диоксидиэтил-(β-4-стильбеноксиэтил)-аммоний, т. пл. 195—196° (из сп.). Из 0,02 моля 4′-нитро-4-β-диэтиламиноэтилоксистильбена и 0,08 моля C_2H_5J в 50 *мл* спирта (кипячение 1 час) получают йодистый триэтил-[β-4-(4′-нитростильбен)-оксиэтил]-аммоний (I), выход 40%, т. пл. 224—226°. Аналогично получают йодистый триэтил-[β-4(4′-аминостильбен)-оксиэтил]-аммоний, выход 60%, т. пл. 183° (из сп.). Кипятят 2 часа 0,01 моля 4′-β,β′-диоксидиэтиламино-4-(β-диэтиламиноэтил)-оксистильбена и 0,04 моля C_2H_5J в 50 *мл* $CHCl_3$. Выпадает йодистый триэтил- [β-4-(4′-β,β′- диоксидиэтиламиностильбен)-оксиэтил]-аммоний, выход 27%, т. пл. 197° (из CH_3OH). Аналогично I получают также: йодистый триэтил-[β-4-(3′,4′,5′-триметоксистилльбен)- оксиэтил]-аммоний, выход 60%, т. пл. 222—223° (разл.; из сп.); йодистый триэтил-[β-4-(4′-β,β′- диоксидиэтиламинодифенилэтан)-оксиэтил]-аммоний, выход 68%, т. пл. 160—162° (из изопропилового спирта); йодистый триэтил-[β-4-(4′-оксидифенилэтан)-оксиэтил]-аммоний, выход 41%, т. пл. 168° (из сп.); йодистый триэтил-[β-4-(3′,4′,5′-триметоксидифенилэтан)-оксиэтил]-аммоний, выход 95%, т. пл. 129—130° (из изопропилового спирта) и йодистый триэтил-[β-4-(4′-хлордифенилэтан)-оксиэтил]-аммоний, выход 65%, т. пл. 195—197° (из сп.). Сообщение X см. РЖХим, 1958, 1244. В. Беликов

11265. Действие кислых реагентов на метиловые эфиры 2-арилвинилкарбаминовой кислоты. **Гопинатх, Говиндачари, Нагараджан, Пурушотхаман** (Action of acidic reagents on methyl 2-arylvinylcarbamates. Gopinath K. W., Govindachari T. R., Nagarajan K., Purushothaman K. K.), J. Chem. Soc., 1957, March, 1144—1148 (англ.)

ArCH=CHNHCOOCH₃ (I) с активирующими заместителями в ядре под действием кислых реагентов дают 2-арилнафталины (II). По мнению авторов, к II приводит конденсация двух молекул альдегида, получающегося при гидролизе I. Строение 2,3-диметокси-6-(3,4-диметоксифенил)-нафталина (III), полученного из I, Ar = 3,4-$(CH_3O)_2C_6H_3$ (Ia), подтверждено синтезом следующим путем: из вератрола (IV) и ангидрида 3,4-диметоксиянтарной к-ты (V) по Фриделю — Крафтсу получают α-(3,4-диметоксифенил)-β-вератроилпропионовую к-ту (VI), восстановление которой с последующей циклизацией приводит к 2-(3,4-диметоксифенил)-6,7-диметокси-1-оксо-1,2,3,4-тетрагидронафталину (VII); из VII получают III путем восстановления и дегидрогенизации. I, Ar = α-нафтил, под действием $POCl_3$ или P_2O_5 дал в-во состава $C_{21}H_{17}ON$ с т. пл. 168° (из сп.). I, Ar = C_6H_5 (Iб), с $POCl_3$ дает 3,5-дифенилпиридин (VIII) и в-во состава $C_{14}H_{15}O_2N$ (VIIIa). 10 *г* 3,4-диметоксикоричной к-ты, 50 *мл* C_6H_6 и 10 *мл* $SOCl_2$ кипятят 1 час, при 0° и перемешивании прибавляют за 2 часа к избытку водн. NH_3 (*d* 0,9), выход 3,4-$(CH_3O)_2C_6H_3CH$=CHCONH₂ (IX) 8 *г*, т. пл. 166° (из сп.). Аналогично получают амиды к-т (даны т. пл. в °С (из сп.)): 2,3-диметоксикоричной, 131; 2,5-диметоксикоричной, 168; 3-метоксикоричной, 133; β-1-нафтилакриловой, 173; 2-(β-нафтил)-акриловой, 193; 2-(фенантрил-9)-акриловой, 227. 8 *г* IX в холодном CH_3OH встряхивают с 48,8 *мл* 5%-ного NaClO, нагревают при 100° несколько минут и охлаждают, выход Ia 5,4 *г*, т. пл. 104° (из сп.). Аналогично получают следующие I (даны Ar, т. пл. в °С): 2,3-$(CH_3O)_2C_6H_3$ (Iв), 138 (из разб. сп.); 2,5-$(CH_3O)_2C_6H_3$ (Iг), 97 (из разб. сп.); 3-$CH_3OC_6H_4$ (Iд), 111 из (сп.); α-нафтил, 121 (из сп.); 2-β-нафтил (Ie), 122 (из бзл.); фенантрил-9 (Iж), 155—157 (из бзл.). 2 *г* I, Ar = 3,4-$CH_2O_2C_6H_3$ (Iз) в 50 *мл* спирта насыщают при 0° HCl, выход 2,3-метилендиокси-6-(3,4-метилендиоксифенил)-нафталина (X) 1,1 *г*, т. пл. 200—201° (из CH_3COOH). X из Iз получают также при действии $POCl_3$. Аналогично получают следующие II (приводятся кол-во исходного I в *г*, выход II в *г*, т. пл. в °С (из сп.)): III, 2, 1, 178; 1,4-диметокси-6-(2,5-диметоксифенил)-нафталин, 1, 0,3, 99; 2-метокси-6-*м*-метоксифенилнафталин, 2,7, 0,4, 92. 2 *г* Iв, 16 *мл* абс. толуола, 6 *мл* $POCl_3$ кипятят 3 часа, разлагают льдом, нейтр. продукт хроматографируют в C_6H_6 на Al_2O_3, получают 1,2-диметокси-6-(2,3-диметоксифенил)-нафталин (XI), выход 0,25 *г*, т. пл. 68—69° (из разб. сп. или петр. эф.). Взаимодействием Iв с спирт. HCl не приводит к XI. 1 *г* Ie, 5 *г* P_2O_5 и 10 *мл* ксилола кипятят 2 часа, нейтрализуют, хроматографируют в C_6H_6 на Al_2O_3 и получают 2-β-нафтилфенантрен, выход ~1,5%, т. пл. 234—235° (из сп.). Аналогично из Iж (в толуоле) получают 6,9′-фенантрилтрифенилен (XII), выход 25%, т. пл. 214—216° (из петр. эф.). Смесь 11 *г* IV и 12 *г* $AlCl_3$ при перемешивании прибавляют к 9,4 *г* V в 30 *мл* $C_6H_5NO_2$, через 48 час. разлагают льдом и HCl, добавляют 600 *мл* воды, отгоняют с паром $C_6H_5NO_2$ и отфильтровывают VI, из фильтрата после осаждения Al содой и подкисления получают дополнительное кол-во VI, выход 7,4 *г*, т. пл. 186—188° (из сп.). 5 *г* VI восстанавливают по Клемменсену, полученную в виде масла α,γ-ди-(3,4-диметоксифенил)-масляную к-ту встряхивают с 35 *мл* 50%-ной H_2SO_4 15 мин., извлекают эфиром, выход VII 1 *г*, т. пл. 150° (из сп.). VII восстанавливают по Клемменсену до 6-(3,4-диметоксифенил)-2,3-диметокси-5,6,7,8-тетрагидронафталина (XIII), т. пл. 117° (из разб. сп.). 0,3 *г* XIII в 40 *мл* цимола дегидрируют над 0,2 *г* 5%-ного Pd/C и получают III. Смесь 20 *г* Iб, 200 *мл* C_6H_6, 60 *мл* $POCl_3$ оставляют при 30° на 5 дней, разлагают льдом, бензольный слой извлекают 1 н. HCl, экстракт встряхивают с эфиром, добавляют твердый K_2CO_3 и вновь извлекают эфиром, удаляют р-ритель и получают VIII, выход 3—4 *г*, т. пл. 137—138° (из сп.); пикрат, т. пл. 201—202° (из CH_3COOH); хлоргидрат (ХГ), т. пл. 187—189 (из сп. + эф.); йодметилат (ИМ), т. пл. 203—205° (из сп.). Из промытого к-той бензольного р-ра выделяют VIIIa. 3,5 *г* ИМ VIII в 100 *мл* CH_3OH гидрируют над 0,35 *г* Pt (из PtO_2) при 4 *ат*, фильтрат упаривают, остаток растирают с щелочью, извлекают эфиром, обрабатывают HCl, выход ХГ *цис*-1-метил-3,5-дифенилпиперидина (*цис*-XIV) 0,7 *г*, т. пл. 215—217°, основание, т. пл. 58—61° (из петр. эф.); ИМ, т. пл. 233—234° (из сп.); из маточного р-ра после кристаллизации ХГ *цис*-XIV выделяют 0,15 *г* *транс*-XIV в виде йодметилата, т. пл. 231—234° (из сп. + эф.). ИМ *цис*-XIV при кипячении с щелочью с последующей обработкой HCl дает ХГ метина, т. пл. 205—206° (из сп. + эф.); основание, т. кип. 141—142°/0,05 *мм*. Исчерпывающее метилирование с последующим кипячением с KOH приводит к маслу, т. кип. 88°/0,05 *мм*, окисление которого $KMnO_4$ дает C_6H_5COOH. Приведены УФ-спектры II, VIII, XII, *цис*- и *транс*-XIV. М. К.

11266. Карбаматы и производные мочевины, полученные из 4-метил-*м*-фенилендиизоцианата. **Паркер, Томас, Зейс** (Carbamates and ureas derived from 4-methyl-m-phenylene diisocyanate. Parker J. A., Thomas J. J., Zeise C. L.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 5, 594—596 (англ.)

С целью изучения механизма полимеризации полиизоцианатов синтезирован ряд их полимеров по концевым группам. Из 4-метил-*м*-фенилендиизоцианата (I) синтезированы эфиры 3-изоционато-4-метилкарбаниловой к-ты (IIа—д) и 3,3′-диизоцианато-4,4′-диметилкарбанилид (III). Из II получены дикарбаматы (IVа—д) и (Vа—д), а из III—дикарбаматы

а R = $NHCOOCH_3$, б R = $NHCOOC_2H_5$, в R = $NHCOOC_4N_9$, г R = $NHCOOC_8H_{17}$, д R = $NHCOOC_{18}H_{33}$

(VIа—д). Смесь 2 капель C_5H_5N и 0,2 молей CH_3OH прибавляют к р-ру 0,2 моля I в 50 *мл* петр. эфира так, чтобы смесь слегка кипела; через 4 часа выделяют IIа, выход 79%, т. пл. 94—96°. Аналогично получены (здесь и далее приведено в-во, выход в %, т. пл. в °С (из гексана-циклогексана, 1 : 1) или т. кип. в °С/*мм*): IIб, 85, 51—59; **IIв**, 70, 140/0,2; **IIг**, 69, 40—42: **IIд**, 87, 70,5—73,5. 0,05 моля II растворяют в 50 *мл* ацетона и 0,1 моля воды, прибавляют 2 капли C_5H_5N, кипятят 8 час. и выделяют V. Получены следующие **V**: **Vа**, 91, 239—240; **Vб**, 82, 206—207; **Vв**, 90, 186; **Vг**, 85, 180; Vд, 41, 173,5—174. Присоединением к **II** 1 моля спирта получены следующие **IV**: **IVа**, 99, 170—171; **IVб**, 97, 136; **IVв**, 96, 80; **IVг**, 96, 69; **IVд**, 97, 95—96. К р-ру 0,05 моля I в 200 *мл* эфира прибавляют смесь 0,024 моля воды, 50 *мл* эфира и 0,5 *мл* C_5H_5N и выделяют III, т. пл. 172—175°. К 0,05 моля III прибавляют 0,1 моля CH_3OH, 0,5 *мл* C_5H_5N, 50 *мл* $CHCl_3$, кипятят 16 час. и выделяют VIа, выход 89%, т. пл. 201—204°. Аналогично получены: **VIб**, 68, 197—198; **VIв**, 82, 152—154; **VIг**, 75, 131—132, **VIд**, 62, 124—125.

Т. Краснова

11267. Прямое введение диазогруппы в ароматическое кольцо. **Теддер** (The direct introduction of the diazonium group into aromatic nuclei. Tedder J. M.), Tetrahedron (Internat. J. Organ. Chem.), 1957, 1, № 3, 270—271 (англ.)

Показано, что ароматич. соединения могут непосредственно диазотироваться нитрозилпроизводными типа NOX (где X = Cl, HSO_4, ClO_4, CF_3COO и т. д.). Фенол и *м*-крезол диазотированы с 80- и 45%-ными выходами обработкой их спирт. р-ров HCl и избытком этилнитрита; анизол, мезитилен и *м*-ксилол диазотированы с выходами 48, 78 и 43% соответственно при добавлении их р-ров в $C_5H_5NO_2$ к р-ру $NaNO_2$ в H_2SO_4. Диметил- и диэтиланилины, C_6H_6 и толуол диазотируются в этих условиях с незначительными выходами, но применение в качестве катализатора 0,001 моля H_2SO_4 значительно повышает процент диазотирования.

Л. Щукина

11268. Применение *п*-фенилазобензоилхлорида для идентификации и хроматографического разделения бесцветных соединений. III. Фенолы. **Вулфок, Тейлор** (*p*-Phenylazobenzoyl chloride for identification and chromatographic separation of colorless compounds. III. Phenols. Woolfolk E. O., Taylor J. M.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 7, 827—829 (англ.)

n-$C_6H_5N_2C_6H_4COCl$ (I) применен для идентификации фенолов; последние при кипячении (4 часа, в пиридине) с I дают кристаллич. эфиры, смеси которых в ряде случаев удается разделить хроматографией на Al_2O_3 + целит или кремневой к-те + целит. Получены следующие эфиры [приводятся заместители в феноле, выход эфира в % и т. пл. (испр.) в °С]: —, 45, 148—150; 2-метил, 17, 110—111,5; 4-метил, 13, 134,5—136,5; 2,3-диметил, 14, 134—136; 3,4-диметил, 26, 104—107; 2,4-диметил, 20, 110—113; 2,5-диметил, 24, 95,5—97,5; 3,5-диметил, 36, 104,5—106,5; 2,6 диметил, —, масло; 4-этил, 48, 117—118; 3 этил-5-метил, 9, 159—161; 2-изопропил-5-метил, 9, 85—88; *о*-Cl, 55, 120—121; *м*-Cl, 36, 127,5—128,5; *п*-Cl, 13, 153—154; *о*-Br, 80, 126,5—127,5; *м*-Br, 58, 124,5—126; *п*-Br, 32, 167,5—168,5; 2,4,6-$(Br)_3$, 8, 116—119; 2,4,6-$(Br)_3$-3-CH_3, 34, 130—132; *о*-J, 8, 125,5—127,5; *о*-NO_2, 30, 136,5—137; *м*-NO_2, 33, 160,5—162,5; *п*-NO_2, 9, 203—206; *п*-фенил, 50, 213,5—214; *о*-фенил, 5, 141—144; *п*-фенилазо, 19, 213,5—214; 2-CH_3OOC, 17, 100,5—102,5. Для э. иров α- и β-нафтола выход в % и т. пл. в °С соответственно: 20, 118—119, и 18, 190—193. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 22957.

Т. Амбруш

11269. Пиролиз N-ацетилдиазоаминобензола в бензоле. **Нагасака, Ода** (N-アセチル-ジアゾアミノベンゼンのベンゼン中における熱分解. 永坂晃, 小田良平), **工業化學雜誌,** Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, **59**, № 5, 571—573 (японск.)

В продуктах разложения N-ацетилдиазоаминобензола (I) (нагревание 8 час., 120—128°) в C_6H_6 обнаружены ацетанилид, дифенил и квартерфенил. В аналогичных условиях (130—135°) N-ацетилдиазоамино-*о*-толуол (II) дал ацето-*о*-толуидид, 2-метилдифенил и метилированные полифенилы. Образование конечных продуктов объяснено распадом I и II с образованием радикалов $C_6H_5^{\cdot}$ (соответственно *о*-$CH_3C_6H_4^{\cdot}$) и их взаимодействием с р-рителем, в то время как радикалы $C_6H_5\dot{N}COCH_3$ и *о*-$CH_3C_6H_4\dot{N}COCH_3$ стабилизуются за счет присоединения протона.

Л. Яновская

11270. Димеризация *п*-метилтиоизопропенилбензола при действии 43%-ной серной кислоты. **Занден, Ньивенхёйс, Бос** (Dimerisation of *p*-methylthioisoprорenylbezene under the influence of 43% sulphuric acid. Zanden J. M. van der, Nieuwenhuis J., Bos H. J. T.), Recueil trav. chim., 1957, 76, № 8, 669—673 (англ.)

п-Метилтиоизопропенилбензол (I) изомеризуется горячей H_2SO_4 в димер $R(H_3C)C{=}CHC(CH_3)_2R$ (R = *п*-$CH_3SC_6H_4$), выход 67%, т. кип. 256—258°/4 *мм*, $n^{20}D$ 1,6307, окисляющийся $KMnO_4$ в ацетоне (7 дней, 20°) в α-(*п*-метилсульфонилфенил)-изомасляную к-ту (II) и *п*-метилтиоацетофенон, 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 231—231,5° (из $CHCl_3$). Строение II подтверждено встречным синтезом из *п*-хлорметилтиоанизола, т. кип. 136—138°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,6051, цианированного с 32%-ным выходом в *п*-метилтиобензилцианид (III), т. пл. 40,5—41,5° (из петр. эф.), превращенный действием $NaNH_2$ и CH_3J в II. К р-ру *н*-C_4H_9Li (из 1 моля *н*-C_4H_9Br и 18 *г* Li в 2 *л* эфира) быстро добавляют 0,44 моля *п*-бромтиоанизола в 0,8 *л* эфира, через 15 мин. приливают по каплям при охлаждении 1 моль ацетона в 0,1 *л* эфира, оставляют на 2 часа и выделяют I, выход 65%, т. пл. 49—50° (из CH_3OH). К взвеси $NaNH_2$ (из 0,99 *г* Na) в 30 *мл* эфира постепенно приливают 17 ммолей III в 10 *мл* эфира, через 2 часа смесь кипятят 1,5 часа, добавляют в 2 приема 6,7 *г* CH_3J в 10 *мл* эфира, кипятят 10 час., смешивают с водой и выделяют II, выход 0,22 *г*, т. пл. 182—183° (из воды).

Л. Щукина

11271. Получение дисульфида *бис*-(2,2′-карбометоксифенила) окислением метилового эфира 2-меркаптобензойной кислоты при помощи гидроксиламина. **Урбанский, Фаленцкий, Гальский** (Otrzymywanie dwusiarczku *bis*-(2,2′-karbmetoksyfenylu) przez utlenienie 2-merkaptobenzoesanu metylu za pomocą hydroksyloaminy. Urbański Tadeusz,

Falęcki Jerzy, Halski Leszek), Roczn. chem., 1956, **30**, № 3, 969—972 (польск.; рез. англ.)

При попытках получения 2-меркаптобензгидроксамовой к-ты установлено, что метиловый эфир 2-меркаптобензойной к-ты (I) не реагирует с гидроксиламином (II) в водн. и спирт. среде, а с безводн. II образует дисульфид *бис*-(2,2'-карбометоксифенила) (III). 1,10 *г* II и 1,21 *г* I оставляют на 48 час. при 28—34°, фильтруют и промывают спиртом. Выход III 32,3%, т. пл. 131—134°. W. Lewenstein

11272. Некоторые алкилариловые сульфиды и сульфоокиси. Островский, Лесняпский (O niektórych siarczkach i sulfotlenkach alkilowoarylowych. Ostrowski Zbigniew, Leśniański Wacław), Roczn. Chem., 1956, **30**, № 3, 981—983 (польск.; рез. англ.)

Получен ряд органич. сульфидов и сульфоокисей, являющихся органич. ингибиторами при травлении металлов. Действием хлористых или бромистых алкилов на бензиловый меркаптан получены *н*-алкилбензиловые сульфиды, которые окислялись до сульфоокисей 30%-ной H_2O_2 в ацетоне. Приведены сульфиды и т. кип. в °С/*мм*: бензилгексиловый, 140—143/9, бензилоктиловый, 175—176/12; бензилнониловый, 176—178/9; бензилдециловый, 187—190/9; бензилдодециловый, 217—220/14; бензилцетиловый, т. пл. 31—32°. Приведены сульфоокиси и т. пл. в °С: бензилбутиловая, 59—60,5, бензилгексиловая, 62—63; бензилоктиловая 71—71,5; бензилнониловая, 73—73,5: бензилдециловая 76—76,5; бензилдодециловая, 80—80,5; бензилцетиловая, 87,5—88. Все сульфоокиси проявляют тормозящее влияние на растворение металлов в минер. кислотах. W. Lewenstein

11273. Синтез некоторых эфиров 2-аминотиофенола. Джальди, Баруффини (Preparazione di alcuni eteri del 2. aminotiofenolo. Gialdi F., Baruffini A.), Farmaco. Ed. scient., 1957, **12**, № 3, 206—217 (итал.; рез. англ.)

Для химиотерапевтич. исследования синтезированы аминосульфиды общей ф-лы $2\text{-}NH_2C_6H_4SR$ (I) и их ацетильные (АП), бензоильные (БП) и тозильные (ТП) производные. Синтез осуществляют гидрированием $2\text{-}NO_2C_6H_4SR$ (II) над Pd/Al_2O_3 или скелетным Ni. II синтезируют взаимодействием $2\text{-}NO_2C_6H_4SNa$ и галоидалкила. 0,15 моля $(2\text{-}NO_2C_6H_4S)_2$ и 0,18 моля глюкозы смешивают в шаровой мельнице, взбалтывают с 225 *мл* 90%-ного спирта 12 час. при ~20°, нагревают 2 часа при 45°, постепенно прибавляя р-р 0,6 моля NaOH в 75 *мл* воды, разбавляют 750 *мл* воды, выдерживают несколько часов во льду, отделяют от смолистых частиц, прибавляют 200 *г* льда, подкисляют HCl при < 5°, получают $2\text{-}NO_2C_6H_4SH$ (III), выход 55—60%, т. пл. 57—58° (из CCl_4). 0,05 моля II, $R = CH_3$, в 150 *мл* спирта гидрируют 12 час. при 10 *ат* над 0,5 *г* Pd/Al_2O_3. Выделяют хлоргидрат (ХГ) I, $R = CH_3$, выход 85%, т. пл. 187—188° (сп.-эф.); АП, т. пл. 102—105°; БП, т. пл. 96°. Аналогично над Ni получают I (приводятся R, давление H_2 в *ат*, т-ра в °С, выход в %, т. пл. ХГ I в °С (из сп.-эф.), производное и его т. пл. в °С): C_2H_5, 50, ~20, 68, 187—188, АП, 44—45 (водн. сп.), БП, 51 (из водн. сп.); *н*-C_3H_7, 60, ~20, 75, 160—162, АП, 38—39 (водн. сп.), БП, 51—52 (сп.); *н*-C_4H_9, 50 ~ 20, 78, 162—164, АП, 40,5—41,5 (водн. сп.), БП, 30—31 (водн. сп.); *н*-C_5H_{11}, 65, ~20, 80, 152—153, ТП, 40—41 (водн. сп.); *н*-$C_{16}H_{33}$, 70, 60, 75, 130 (основание, т. пл. 38° (из сп.)), АП, 76—77 (сп.), БП, 74—75 (сп.); $CH_2CH{=}CH_2$, 30, ~20, —, 143—144, ТП, 54—55 (водн. сп.); C_6H_5, 50, 50—60, 90, 207—208 (основание, т. пл. 35°), БП, 72—73, (сп.), ТП, 99—100 (сп.); $CH_2C_6H_5$, 50, 60, 80, — (основание, т. пл. 45°, из лигр.); —. К 0,1 моля III и 0,1 моля 40%-ного NaOH в 70 *мл* спирта при кипячении прибавляют по каплям 0,11 моля *н*-C_4H_9Br в 80 *мл* спирта, кипятят еще 30 мин., упаривают, разбавляют водой, получают II, $R =$ *н*-C_4H_9, выход 70%, т. кип. 193—194°/3 *мм*. Аналогично получают II, $R =$ *н*-C_5H_{11}, выход 65%, т. кип. 154—156°/1 *мм*, и II, $R =$ *н*-$C_{16}H_{33}$, выход 75%, т. пл. 55—56° (из водн. сп.). В. Скородумова

11274. Синтез арилмеркаптоацетиленов. Монтанари, Негрини (La sintesi degli aril-mercapto-acetileni. Montanari Fernando, Negrini Adriana), Ricerca scient., 1957, **27**, № 2, 467—468 (итал.)

В продолжение прошлой работы (РЖХим, 1957, 41022; 1958, 11390) улучшен и обобщен метод синтеза $RC_6H_4SC{\equiv}CH$ (I) отщеплением HBr от *цис*-бромарилэтиленов (II) действием избытка спирт. KOH (30°, 1—30 мин.); в этих условиях спирт не присоединяется по тройной связи и побочным продуктом является только *транс*-бромарилэтилен. Получены I (даны R, выход в %, т. кип. в °С/*мм* или т. пл. в °С, т. пл. в °С Ag-соли, т. пл. в°С Hg-соли): H, 60, 86—88/14, 141—143, 136—138; *о*-CH_3, 56, 76—77/3, 167, 137—139 (из сп.); *п*-CH_3, 75, 77—79/3, 165—166, 145—146; *п*-NO_2 (III), 94, 74—75 (из лигр.), 186 (взрывается), 232—234. Все I, кроме III, легко окисляются. I могут быть получены также с выходом 30—50% при проведении через колонку с Al_2O_3 р-ра II в C_6H_6-лигроине, 1:6. III реагирует с *п*-$NO_2C_6H_4SH$ в спирт. KOH при кипячении с образованием *цис*-1,2-ди-(*п*-нитрофенилмеркаптоэтилена), т. пл. 127—128°. Л. Яновская

11275. Сернистый аналог азоксибензола: азотиобензол. Леандри, Ребора (On the sulphur analogue of azoxy-benzene; azo-thio-benzene. Leandri G., Rebora P.), Experientia, 1957, **13**, № 2, 71 (англ.; рез. итал.)

В продолжение прежних работ (РЖХим, 1956, 28980) действием Na в кипящем $C_6H_5CH_3$ на C_6H_5NSO с последующей перегонкой в вакууме получен $C_6H_5N_2(S)C_6H_5$ (I). Аналогично получены *п*-дихлор- и *п*-дибромпроизводное I (II). Строение I доказано десульфированием его в азобензол. Даны $\lambda_{макс}$ I и II в УФ-области. Г. Крюкова

11276. Образование сульфонов при сульфировании ароматических углеводородов хлорсульфоновой кислотой. Рихе, Фишер (Sulfon-Bildung bei Sulfurierung von Aromaten mit Chlorsulfonsäure. Riche A., Fischer Wolfgang), Angew. Chem., 1957, **69**, № 13—14, 482 (нем.)

Показано, что образование сульфонов при сульфировании ароматич. углеводородов HSO_3Cl идет по схеме: $ArSO_3H + ArH \rightarrow ArSO_2Ar + H_2O$, причем конденсирующим средством является HSO_3Cl, а не присутствующий в смеси $ArSO_2Cl$. Образование сульфона за счет р-ции ArH с $ArSO_2Cl$ мало вероятно, так как кол-во последнего в реакционной смеси не влияет на выход сульфона. Из 1 моля C_6H_5Cl, 2 молей $C_6H_5SO_3H$ и 3 молей HSO_3Cl получен асимметрич. сульфон *п*-$ClC_6H_4SO_2C_6H_5$. Т. Амбруш

11277. Сульфонильные и сульфинильные производные β-кетоэфиров. Филбин, Стюарт, Тимони, Уилер (Sulphonyl and sulphinyl derivatives of β-keto-esters. Philbin E. M., (Mrs), Stuart E. R., Timoney R. F., Wheeler T. S.), J. Chem. Soc., 1957, May, 2338—2340 (англ.)

$CH_3C(OSO_2CH_3){=}CHCOOC_2H_5$ (I) в присутствии к-т или оснований перегруппировывается в $CH_3COCH(SO_2CH_3)COOC_2H_5$ (II). Синтезированы $CH_3COCH(SO_2CH_2C_6H_5)COOC_2H_5$ (III), $C_6H_5COCH(SO_2CH_3)COOC_2H_5$ (IV) и $C_6H_5COCH(SO_2CH_2C_6H_5)COOC_2H_5$ (V). При р-ции C_6H_5SOCl (VI) и $CH_3COCH_2COOC_2H_5$ (VII) в качестве главного продукта получается $CH_3COC(SC_6H_5)(SO\text{-}C_6H_5)COOC_2H_5$ (VIII) наряду с $CH_3COCH(SO_2C_6H_5)$

$COOC_2H_5$ (IX). Аналогично синтезируют $C_6H_5COC(SC_6H_5)(SO_2C_6H_5)COOC_2H_5$ (X). Строение VIII доказывают превращением: а) в $(C_6H_5S)_2$ (XI), т. пл. 59—60°, действием J_2 в $(CH_3CO)_2O$; б) в $CH_3COCH(SC_6H_5)(SO_2C_6H_5)$ (XII), т. пл. 110—111°, и $C_6H_5SCH_2SO_2C_6H_5$ (XIII), т. пл. 61—62°, действием $Ba(OH)_2$; в) в $CH(SO_2C_6H_5)_2COOC_2H_5$ (XIV), т. пл. 134—135°, окислением H_2O_2. XIII окисляется H_2O_2 до $CH_2(SO_2C_6H_5)_2$ (XV). Вопреки сообщению (Gibson, J. Chem. Soc., 1932, 1824), при р-ции $C_6H_5SO_2CH_2COCH_3$ с $C_6H_5SO_2SC_6H_5$ вместо XII получается XIII. 0,6 *г* I, 10 *мл* безводн. NC_5H_5 и 0,5 *г* порошка NaOH встряхивают при ~20° 12 час., эфирный экстракт промывают (0°) 7,5%-ным NaOH, водн. р-р подкисляют, экстрагируют эфиром, после удаления р-рителя остается II, выход 0,3 *г*. При замене NaOH на KCN и кипячении 2 часа выход II 15%. В 5%-ный абс. эфирный р-р I в течение 40 мин. пропускают BF_3, взбалтывают с 30%-ным CH_3COONa, затем с $NaHCO_3$, выход II 30%. Повторением ранее описанного метода (Böhme, Fischer, Ber., 1943, 76, 92) из $C_6H_5C(ONa){=}CHCOOC_2H_5$ и CH_3SO_2Cl синтезируют IV, но O-производного не обнаруживают. 10 *г* $C_6H_5CH_2SO_2Cl$ (XVI) и Na-соль VII (1,2 *г* Na, 6,4 *г* VII) в 100 *мл* эфира кипятят 6 час., экстрагируют при 0° 7,5%-ным NaOH, из эфирного р-ра выделяют $CH_3C(OSO_2CH_2C_6H_5){=}CHCOOC_2H_5$, т. кип. 154—156°/1 *мм*; из щел. экстракта подкислением осаждают 4,6 *г* III, т. кип. 172—176°/1 *мм*; Cu-производное, т. пл. 232—234°. Аналогично из 2,7 *г* $C_6H_5COCH_2COOC_2H_5$ (XVII), 0,3 *г* Na 5 *г* XVI и 150 *мл* абс. эфира кипячением 2 часа получают 0,9 *г* V, т. пл. 126—128°. 12 *г* VI по каплям прибавляют к 6,5 *г* VII в 8 *г* NC_5H_5 при 0°, через 12 час. экстрагируют эфиром, из экстракта, промытого разб. к-той и щелочью, выделяют 11,7 *г* VIII, т. пл. 83—84°; подкислением щел. экстракта осаждают 1,1 *г* IX. Аналогично из 12 *г* VI, 9,6 *г* XVII и 8,4 *г* NC_5H_5 синтезируют X, выход 19,6 *г*, т. пл. 157—158°. Гидролизом (кипячение 1,5 часа с 20%-ным NaOH) XIV превращают в XV, т. пл. 117—118°. Приводятся ИК-спектры VIII, XIII и $CH_2(SOC_6H_5)_2$.

В. Скородумов

11278. Синтез хлористоводородного 4-аминометил-4′-карбоксидифенилсульфона. Ледуховский, Буяльский, Павелчак (Synteza chlorowodorku 4-aminometano-4′-karboksy-dwufenylosulfonu. Ledóchowski Zygmunt, Bujalski Zbigniew, Pawełczak Jan), Zesz. nauk. Politechn. Gdańskiej, 1955, № 1, 91—95 (польск.; рез. русск., нем.)

Синтезирован $HCl \cdot n\text{-}NH_2CH_2C_6H_4SO_2C_6H_4COOH\text{-}n$ (I) из $n\text{-}NH_2C_6H_4SO_2C_6H_4COOH\text{-}n$ (II), который р-цией Зандмейера переведен в 4-циан-4′-карбоксидифенилсульфон (III), а последний восстановлен каталитически над Pd до I. В ходе работы получен также 4-метил-4′-карбокси-2′,6′-динитрофенилсульфон (IV). 6,2 *г* Na-соли *n*-толилсульфиновой к-ты и 5 *г* 4-хлор-3,5-динитробензойной к-ты растворяют в спирте, встряхивают несколько минут на холоду, кипятят 2 часа, разбавляют водой и получают IV, выход 48%, т. пл. 242—245° (разл.; из. сп. и воды). 26 *г* 4-нитро-4′-метилдифенилсульфона и 45 *г* $Na_2Cr_2O_7$ растворяют в 150 *мл* кипящей CH_3COOH, добавляют 25 *мл* конц. H_2SO_4 и нагревают 3 часа, 4-нитро-4′-карбоксидифенилсульфон (V) фильтруют и очищают переведением в аммониевую соль, выход 90%, т. пл. 292—293°. К 25 *г* V в 250 *мл* 40%-ной CH_3COOH прибавляют 20 *г* железных опилок и нагревают на водяной бане 10 час. Неочищ. II растворяют в 250 *мл* 3%-ного NH_4OH и нагревают 30 мин., отфильтровывают, фильтрат подкисляют HCl (к-та); выделяют 60% II, т. пл. 262—263° (из сп.). 25 *г* II в 130 *мл* воды и 85 *мл* конц. HCl диазотируют (8,5 *г* $NaNO_2$ в 35 *мл* воды, 3°), диазораствор добавляют за 10 мин. к 25 *г* NaCN и 26 *г* $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ в 185 *мл* воды при 90°, затем нагревают на водяной бане 30 мин.; получают III, т. пл. 265—266° (разл.; из ацетона и 50%-ного водн. р-ра ацетона). 1,8 *г* III в 80 *мл* спирта и 10 *мл* конц. HCl гидрируют над Pd при 23° и давл. 1400 *мм* рт. ст. После упаривания фильтрата выпадает I, выход 34%, т. пл. 292—293° (разл.; из сп.).

W. Lewenstein

11279. Получение 2,4-динитробензолсульфохлорида. Лант (Preparation of 2 : 4-dinitrobenzenesulphonyl chloride. Lunt E.), J. Appl. Chem., 1957, 7, № 8, 446—447 (англ.)

К нагретому р-ру 200 *г* $2,4\text{-}(NO_2)_2C_6H_3Cl$ в 400 *мл* спирта добавляют 260 *г* кристаллич. Na_2SO_3 в 350 *мл* воды, кипятят 4 часа, охлаждают до 0—5°, получают $2,4\text{-}(NO_2)_2C_6H_3SO_3Na$ (I), выход 81%. 69 *г* I постепенно добавляют к 250 *мл* HSO_3Cl, выдерживают 2 часа при 95°, охлаждают полученный охлажденный раствор, выливают на лед. получают $2,4\text{-}(NO_2)_2C_6H_3SO_2Cl$, выход 71%.

Т. Амбруш

11280. Синтез N^1-*n*-карбоксифенил-N^4-карбаминилсульфаниламида и лабораторные методы его получения. Ледуховский, Космальская, Войцеховский (N^1-*p*-karboksyfenylo-N^4-karbaminylo-sulfanilamid synteza i próby opracowania metody laboratoryjnej. Ledóchowski Zygmunt, Kosmalska Jadwiga, Wojciechowski Jerzy), Zesz. nauk Politechn. Gdańskiej, 1955, № 1, 87—89 (польск.; рез. русск., нем.)

Синтезирован $n\text{-}HOOCC_6H_4NHSO_2C_6H_4NHCONH_2\text{-}n$ (I) конденсацией $n\text{-}ClSO_2C_6H_4NHCONHCOCH_3$ (II) с *n*-аминобензойной к-той (III) с образованием $n\text{-}HOOCC_6H_4NHSO_2C_6H_4NHCONHCOCH_3\text{-}n$ (IV), который после удаления ацетильной группы образует I. II и III получены методами приведенными в литературе. 0,1 моля III и 0,2 моля NaOH растворяют в 10 *мл* воды, прибавляют 0,1 моля II, через 3 часа (~20°) осаждают HCl, IV очищают переведением в аммониевую соль и повторным осаждением HCl, т. разл. 315°. 21 *г* IV растворяют в 4 н. HCl и нагревают 20 мин., фильтруют 18 *г* неочищ. I, т. пл. 230° (из смеси воды, сп. и амилацетата).

W. Lewenstein

11281. О самоконденсации диалкилфенилкарбинолов. Дирикс, Прёй (Beitrag zur Selbstkondensation von Dialkylphenylcarbinolen. Dierichs Alfred, Preu Erich), Chem. Ber., 1957, 90, № 7, 1208—1214 (нем.)

При действии конц. H_2SO_4 на карбинолы общей ф-лы $C_6H_5CR(CH_3)OH$ образуются производные индана. По мнению авторов, превращение диметилфенилкарбинола (I) в 1,1,3-триметил-3-фенилиндан (II) при действии конц. H_2SO_4 протекает не через α-метилстирол, а через 2-фенил-2-[2-(α-оксиизопропил)-фенил]-пропан (III), что подтверждается образованием III из I при обработке последнего 60%-ной H_2SO_4 и превращением III в II при дальнейшем действии конц. H_2SO_4; кроме того, окисление как II, так и III хромовой к-той ведет к *о*-бензоилбензойной к-те (IV). При обработке I конц. или разб. H_2SO_4, $SnCl_4$, $AsCl_5$ и H_3PO_4 образуется ненасыщ. промежуточный продукт. Смесь 136 *г* I и 100 *г* конц. H_2SO_4 нагревают 2,5 часа при 250°, охлаждают, выливают в 1 *л* воды и получают II, выход 76,8%, т. пл. 52° (из 60%-ного сп.), $n^{70}D$ 1,5433, d_{70} 0,9680, теплота сгорания 2484,5 *ккал/моль* (*v*-const); из маточных р-ров от многих опытов получено, кроме II, в-во с т. пл. ~120° ф-лы $C_{18}H_{20}$; последнее в-во образуется с выходом ~100% в течение нескольких минут, если вместо H_2SO_4 взять в р-цию полифосфорную к-ту. К р-ру 9 *г* II в 105 *мл* лед. CH_3COOH постепенно прибавляют 45 *г* хромовой к-ты при т-ре <30° и через 20 час. при 30° выделяют $o\text{-}CH_3COC_6H_4COC_6H_5$ и IV. Смесь 27,2 *г* I и 33 *г* 60%-ной H_2SO_4 кипятят 10 час., выливают в 200 *мл* воды, экстрагируют, промывают

р-ром Na_2CO_3 и водой и разгоняют, получают 8,3 *г* в-ва с т. кип. 152—168°/9 *мм*, $n^{20}D$ 1,5636; 2 *г* этого в-ва кипятят 1,5 часа с 1,5 *г* конц. H_2SO_4 и получают 0,9 *г* **II**; остальное кол-во перегоняют еще раз, получают **III**, т. кип. 164—165°/9 *мм*, $n^{20}D$ 1,5583. **III** окисляют хромовой к-той, как описано выше, получают *о*-$CH_3COC_6H_4$-COC_6H_5 и **IV**. Смесь 22,8 *г* $(C_6H_5)_2C(CH_3)OH$ и 17,5 *г* конц. H_2SO_4 нагревают 2,5 часа при 250° получают 1,1,3-трифенил-3-метилиндан, выход 51%, т. кип. 135—137°/4 *мм*, т. пл. 143° (из сп.). 10 *г* $(C_2H_5)_2C(C_6H_5)OH$ и 7 *г* конц. H_2SO_4 нагревают 2,5 часа при 250°, получают обратно 6 *г* исходного карбинола; при нагревании смеси в течение 8 час. возвращается 40% исходного карбинола и образуется много смолы. По обычной методике получают: из 10 *г* $C_6H_5CH(CH_3)OH$ и 7 *г* конц. H_2SO_4 — (0,8 *г* 1-метил-3-фенилиндана т. кип. 150—155°/4 *мм*, т. пл. 24—25° (из сп.); из 10 *г* $(C_6H_5)(CH_3)C$-$(C_2H_5)OH$ и 7 *г* конц. H_2SO_4 (нагревание 10 час. при 100°) — 1,8 *г* 1-метил-1,3-диэтил-3-фенилиндана, т. пл. 74° (из сп.), который при окислении дает *о*-CH_3-$COC_6H_4COC_6H_5$ и **IV**. Г. Швехгеймер

11282. Новый синтез 1-алкилфлуоренов. Хауэлл, Тейлор (A new synthesis of 1-alkylfluorenes. Howell F. H., Taylor D. A. H.), J. Chem. Soc., 1957, July, 3011—3015 (англ.)

Присоединением этилакрилата (I) к индену синтезированы этиловый эфир (II) β-(3-инденил)-пропионовой к-ты (III) и описаны некоторые превращения II и III и получение 1-метил-(IV) и 2-ацетил-1-метил-(V)-флуоренов. III окисляется надмуравьиной к-той в 2-лактон β-(1,2-диоксиинданил-1)-пропионовой к-ты (VI); II при бромировании Br_2 превращается в смесь лактонов β-(2-бром-1 оксиинданил-1)-(VII) и β-(1-бром-2-оксиинданил-1)-(VIII)-пропионовых к-т. VIII гидролизуется р-ром KOH в VI. II восстановлен $LiAlH_4$ в 3-(инденил-3)-пропанол (IX), превращенный действием PBr_3 в 3-(инденил-3)-пропилбромид (X), цианированный в γ-(инденил-3)-бутиронитрил (XI), при кипячении 2 часа которого со спирт. р-ром H_2SO_4 получается 11-этокси-1,2,3,4,10,11-гексагидрофлуоренон-1, т. пл. 149° (из петр. эф.), образующий 2,4-динитрофенилгидразон 1,2,3,4-тетрагидрофлуоренона-1, т. пл. 280° (из ацетона); р-ром KOH XI гидролизуется в γ-(инденил-3)-масляную к-ту (XII), т. пл. 91—93° (из петр. эф.), этиловый эфир (XIII), т. кип. 116°/0,02 *мм*, $n^{20}D$ 1,5362, а при действии HCl и $ZnCl_2$ превращается в 1,2,3,4-тетрагидрофлуоренон-1 (XIV), образующийся также при кипячении PCl_5 и XII в C_6H_6. Строение XIV подтверждено р-цией с CH_3MgBr и каталитич. дегидрированием продукта в IV, синтезированный также восстановлением метилового эфира флуоренкарбоновой-1 к-ты $LiAlH_4$ в эфире в 1-оксиметилфлуорен, т. пл. 148° (из этилацетата), восстановленный над Pd/C в CH_3COOH в IV. II и XIII ацетилируются CH_3COCl в нитробензоле в присутствии $AlCl_3$ при ~20° в этиловые эфиры β-(2-ацетилинденил-3)-пропионовой к-ты, выход 56%, т. кип. 168°/0,5 *мм*, т. пл. 50—52° (из петр. эф.); семикарбазон, т. пл. 158° (из сп.), и γ-(2-ацетилинденил-3)-масляной к-ты, выход 59%, т. кип. 184°/0,1 *мм*, т. пл. 46—48° (из петр. эф.), гидролизуемые 2 н. HCl в соответствующие к-ты, т. пл. 142—144° (из этилацетата) и 138—140° (XV) (из этилацетата); хлорангидрид XV при р-ции с $Cd(CH_3)_2$ дает с незначительным выходом V. XI также ацетилируется по Фриделю — Крафтсу в γ-(2-ацетилинденил-3)-бутиронитрил, выход 39%, т. кип. 183°/0,5 *мм*, т. пл. 72—73° (из петр. эф.). Циклизацией хлорангидрида β-(*о*-толил)-пропионовой к-ты (XVI, к-та) получен 4-метилинданон-1 (XVII), действием диэтилового эфира янтарной к-ты (XVIII) превращенный в 4-метилинденил-3-янтарную к-ту (XIX). Р-цией инденил-Li с окисью этилена (XX) синтезирован 2-инденилэтанол (XXI). К кипящему р-ру CH_3ONa (из 1 *г* Na и 5 *мл* CH_3OH) и 120 *мл* индена постепенно приливают 40 *мл* **I**, кипятят 40 мин. и отгоняют **II**, выход 47%, т. кип. 140°/0,05 *мм*, $n^{20}D$ 1,5411, гидролизуемый р-ром NaOH в **III**, выход 94%, т. пл. 124—126°; аналогично получают β-(инденил-3)-пропионитрил, т. кип. 123°/0,1 *мм*, $n^{20}D$ 1,5703. Смесь 30 *мл* 30%-ной H_2O_2, 10 *мл* HCOOH и 1 *г* **III** в 30 *мл* $CHCl_3$ размешивают 12 час. и получают **VI**, выход 46%, т. пл. 122—124° (из бзл.). К эмульсии 5 *г* **II** в 0,1 *л* воды приливают при 70° избыток насыщ. р-ра Br_2 в р-ре NaBr, продукт разделяют C_6H_6 на **VII**, выход 1,7 *г*, т. пл. 99° (из сп.), и **VIII**, выход 1,2 *г*, т. пл. 148° (из сп.). 3 *г* $LiAlH_4$ в 0,2 *л* эфира и 21,6 *г* **II** кипятят 1 час и выделяют **IX**, выход 91%, т. кип. 120°/0,1 *мм*. К 36 *г* **IX** в 150 *мл* C_6H_6 приливают по каплям 28 *г* PBr_3, нагревают 7 час. при 50°, оставляют на 12 час. и отгоняют **X**, выход 66%, т. кип. 140°/0,8 *мм*, $n^{20}D$ 1,5851. 9 *г* **X**, 3 *г* NaCN, 4 *мл* воды и 9 *мл* спирта кипятят 9 час., разбавляют водой и извлекают эфиром **XI**, выход 92%, т. кип. 126°/0,1 *мм*. В смесь 2 *г* **XI** в 10 *мл* эфира и 1 *г* $ZnCl_2$ пропускают в течение 2 час. HCl, разбавляют водой, кипятят 15 мин. и получают **XIV**, выход 60%, т. пл. 104—106° (из петр. эф.). CH_3MgBr (из 0,2 *г* Mg) и 0,8 *г* **XIV** кипятят 1 час, разлагают комплекс разб. H_2SO_4, продукт, полученный из эфирного слоя, нагревают 10 мин. при 100° с 5 *мл* HCOOH, растворяют в эфире, извлекают р-ром $NaHCO_3$, отгоняют эфир, остаток нагревают с 0,1 *г* 30%-ного Pd/C 2 часа при 300° и 0,5 часа при 350° и получают **IV**, выход 0,35 *г*, т. пл. 85° (из CH_3OH). 1,3 *г* **XV**, 1,1 *г* PCl_5 и 20 *мл* толуола кипятят, замещают толуол 20 *мл* C_6H_6, приливают р-р к $Cd(CH_3)_2$ (из 0,26 *г* Mg, CH_3Br и 1 *г* $CdCl_2$ в 50 *мл* C_6H_6), кипятят 0,5 часа, обрабатывают HCl, извлекают р-ром $NaHCO_3$, нейтр. осадок (1,3 *г*) кипятят 1 час с р-ром 0,2 *г* Na в 25 *мл* спирта, разбавляют водой и извлекают эфиром **V**, выход 25 *мг*, т. пл. 132° (из CH_3OH). 64 *г* **XVI**, 0,2 *л* C_6H_6 и 80 *г* PCl_5 оставляют на 30 мин. при 20°, отгоняют C_6H_6, остаток растворяют в 0,6 *л* петр. эфира, приливают к 52 *г* $AlCl_3$, кипятят 2 часа, разбавляют водой и извлекают CH_2Cl_2 **XVII**, выход 77%, т. пл. 95° (из петр. эф.). К смеси 7,4 *г* NaH, 50 *мл* C_6H_6, 55 *г* **XVIII** и 14,6 *г* **XVII** добавляют в атмосфере N_2 немного спирта, через 1 час приливают 20 *г* CH_3COOH и 0,2 *л* эфира и извлекают р-ром соды **XIX**, выход 1,2 *г*, т. пл. 214° (разл.; из сп.). К C_4H_9Li (из 10 *г* Li, 117 *г* C_4H_9Br и 0,5 *л* эфира) приливают при —10° в атмосфере N_2 58 *г* индена, через 1 час добавляют (30 мин., —30°) 44 *г* **XX**, р-р обрабатывают к-той и водой и отгоняют **XXI**, выход 60%, т. кип. 166°/14 *мм*, $n^{20}D$ 1,5604. Л. Щукина

11283. Пиролиз 9-арилиден- и 9-алкилиденфлуоренов. Вавзонек, Дуфек, Сайал (The pyrolysis of 9-arylidene- and 9-alkylidene-fluorenes. Wawzonek S., Dufek E., Sial N. M.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 3, 276—278 (англ.)

Показано, что при пиролизе 9-бензилиденфлуорена (I), *п*-метокси-I (II), *п*-хлор-I (III), а также 9-этилиденфлуорена (IV; V — флуорен), 9-*н*-пропилиден-V (VI) и 9-*н*-бутилиден-V (VII) производное фенантрена образовалось только из I в небольшом кол-ве. В случае 9-арилиден-V выделены V и производные толуола, а в случае 9-алкилиден-V выделены V, алкил-V и алифатич. углеводороды. 20 *г* I нагревали в N_2 за 25 мин. до 360°; образовалось 1,7 *г* толуола, 2,5 *г* V и 9-фенилфенантрена, выход 5,5%, т. кип. 215—225°/5 *мм*, т. пл. 104—105° (из CH_3OH); пикрат, т. пл. 115°. В таких же условиях из 20 *г* II получено 2,6 *г* *п*-метокситолуола и 2,9 *г* V, а из 20 *г* III — 1,5 *г* *п*-хлортолуола и 0,1 *г* V. Из флуоренона и *н*-C_3H_7MgBr синтезирован 9-*н*-пропилфлуоренол-9 (VIII), т. пл. 125—126° (из CH_3OH), а VIII дегидратирован в VI, выход 58,4%, т. кип. 150—155°/1 *мм*, т. пл. 44,5—46° (из CH_3OH). При пиролизе

72,1 *г* **VI** выделено 7,7 *г* **V**, 5,7 *г* 9-метил-**V** (**IX**), 15,9 *г* 9-*н*-пропил-**V** (**X**) (т. кип. 126—129°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,6061), а также CO_2, CH_4, C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6, C_3H_6, C_3H_8, C_4H_8, C_4H_{10} и ненасыщ. и насыщ. углеводороды с C_5 и более. Аналогично из 192 *г* **IV** образовалось 30,8 *г* **V**, 29,2 *г* **IX** и 12,5 *г* 9-этил-**V** (**XI**), а из 55 *г* **VII** (пикрат, т. пл. 111,5°) — 3,1 *г* **V**, 2,2 *г* **IX** и 17,8 *г* 9-*н*-бутил-**V** (**XII**) (т. пл. 28—30°). Выделенные **IX—XII** идентифицированы окислением $KMnO_4$ в 9-алкилфлуоренолы-9 или же нитрованием дымящей HNO_3 (*d* 1,5) в лед. CH_3COOH при 5—10° с последующим нагреванием до 55°. При нитровании получены следующие результаты (перечислены в-во, выход в %, т. пл. в °C в скобках р-ритель): 2,7-динитро-**IX**, 36,6, 246—247 (этилацетат); 2,7-динитро-**X**, 48,9, 163 (тетр. эф.); 2,7-динитро-**XI**, 30,1, 165 (CH_3OH); 2,7-динитро-**XII**, 28,6, 169—169,5° (сп.).

А. Берлин

11284. **Сернистые производные флуорена. Савицкий** (Sulfur derivatives of fluorene. Sawicki Eugene), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 3, 271—273 (англ.)

Для сравнения канцерогенной активности и УФ-спектров, характеризующих электронную структуру в-в, синтезирован ряд 2-замещ. производных флуорена (**I**) общей ф-лы $C_{13}H_9$-2-R (**II** R = CH_3S, **III** R = C_2H_5S, **IV** R = $C_6H_5CH_2S$, **V** R = $CH_2(CH_2)_3CHS$, **VI** R = CH_3SO_2S, **VII** R = $C_2H_5NHSO_2$, **VIII** R = $(C_2H_5)_2NSO_2$, **IX** R = $C_4H_9NHSO_2$, **X** R = $(C_4H_9)_2NSO_2$, **XI** R = $(CH_3)_2CHNHSO_2$, **XII** R = CH_3SO_2O, **XIII** R = CH_3SO_2NH). Метилированием **XIII** превращен в 2-метилмезиламино-**I** (**XIV**). Из **II** окислением получены 2-мезил-**I** (**XV**) и 2-мезилфлуоренон (**XVI**). При нитровании **XV** дал 2-мезил-7-нитро-**I** (**XVII**) и 2-мезил-5-нитро-**I** (**XVIII**). Из **XVII** получен 2-мезил-7-амино-**I** (**XIX**). Рассмотрены данные УФ-спектров полученных в-в и близких соединений. Для синтеза **II — VI** к р-ру 0,01 моля 2-ацетилтио-**I** в 80 *мл* кипящего спирта прибавляли 2 *г* KOH в 10 *мл* CH_3OH и 0,011 моля галоидного алкила или CH_3SO_2Cl; после кипячения (1 час) выделяли продукт р-ции, перекрист. из водн. CH_3OH, водн. CH_3COOH или гексана, выход 75—85%. Для получения **VII — XI** 0,01 моля 2-флуоренсульфохлорида кипятили 30 мин. с 25—50 *мл* соответствующего первичного или вторичного амина; полученные в-ва перекристаллизованы из гексана или гептана, выход 65—80%. **XI** и **XII** образовались из 2-окси-**I** и 2-амино-**I** и CH_3SO_2Cl. Получены следующие результаты (перечислены в-во, т. пл. в °C): **II**, 135—136; **III**, 78—79; **IV**, 133—134; **V** 94—95; **VI**, 167—169; **VII**, 137—138; **VIII**, 111—111,5; **IX**, 132—133; **X**, 129—130; **XI**, 171—172; **XII**, 147—148 (из CH_3OH); **XIII**, 206—207 (из сп.). К р-ру 19 *г* **XIII** и 4,4 *г* KOH в 300 *мл* спирта прибавлено 6 *мл* CH_3J и смесь кипятили 3 часа; образовался **XIV**, выход 85%, т. пл. 170—172° (из сп.). Из 2,1 *г* **II** в 21 *мл* CH_3COOH, содержащей 4,2 *мл* 30%-ной H_2O_2 (2 часа, кипячение), получен **XV**, выход 82%, т. пл. 152,5—153,5° (из водн. CH_3COOH). К слабо кипящему р-ру 2,44 *г* **XV** в 20 *мл* CH_3COOH прибавлено 5 *г* CrO_3; через 1 час получен **XVI**, выход 60%, т. пл. 239—240° (из CH_3COOH). К смеси 10 *мл* CH_3COOH и 10,6 *мл* дымящей HNO_3 (*d* 1,5) при 20° прибавлено 2,44 *г* **XV** и жидкость нагрета до 70°; через несколько часов, после разбавления водой, выделен **XVII**, выход 42%, т. пл. 299—300° (разл.; из CH_3COOH). Из маточного р-ра от **XVII** получен **XVIII**, выход 38%, т. пл. 197—199° (из CH_3OH). К взвеси 2,43 *г* **XVII** в 60 *мл* кипящего спирта прибавлен р-р 0,7 *г* $CaCl_2$ в 13 *мл* воды и 21 *г* Zn-пыли и смесь кипятили 2 часа, образовался **XIX**, выход 92%, т. пл. 231—232° (разл.; из сп.); ацетильное производное, т. пл. 269—270° (из сп.).

А. Берлин

11285. **Исследования в ряду диарилметанов и их производных. 5. Синтез фенилнафтилметанов конденсацией формальдегида с бензолом и нафталином. Мощинская Н. К., Круковская З. Э.**, Укр. хим. ж., 1957, **23**, № 3, 353—357

При конденсации CH_2O с C_6H_6 и $C_{10}H_8$ (**I**) в присутствии H_2SO_4 получена смесь 76—78% α-(**II**) и 22—24% β-бензилнафталинов (**III**) наряду с дифенил-(**IV**) и 1,1′-динафтилметаном (**V**). При действии $AlCl_3$ на **II** или **III** (180°, 1,5 часа) образуется **I**, 2,6-дибензилнафталин, **II** и **III** (последний преобладает). $ZnCl_2$ и H_2SO_4 в этих условиях не изменяют **II** и **III**. К смеси 50 молей чистого C_6H_6, 1 моля **I** и 0,05 моля CH_3OH добавлено 200 *мл* 90%-ной H_2SO_4 и при 30—40° за 1,5—2 часа введено 0,5 моля 40%-ного CH_2O и 0,5 моля **I** (р-р в C_6H_6). Выделены: **IV**, 40—42% смеси **II** и **III** (идентифицирован **II**) и **V**, т. пл. 108°. В реакторе непрерывного действия (Мощинская Н. К., Глобус Р. Л., Ж. прикл. химии, 1944, 17, 137) получено 17% **IV**, 37% смеси **II** и **III** и 11% **V**. Для определения соотношения **II** и **III** построена диаграмма т-ры плавления их смесей. Этим путем подтверждено, что α-хлорметилнафталин с C_6H_6 и $ZnCl_2$ образуют только **II** (с выходом 12%), тогда как $C_6H_5CH_2Cl$ с **I** в этих условиях дают 83% **II** и 17% **III**. Аналогично реагирует **I** с $C_6H_5CH_2OH$. Из **I** и CH_2O с H_2SO_4 в CH_3COOH получен **V** и 1,2′-динафтилметан, т. пл. 96°; пикрат, т. пл. 127°.

А. Кост

11286. **2-нафтилциклопентаноны-1 и -циклогексаноны-1. Клемм, Зиффер** (2-Naphthyl-1-cyclopentanones and 1-cyclohexanones. Klemm L. H., Ziffer Herman), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 3, 274—275 (англ.)

Синтезированы 2-(1-нафтил)-циклопентанон-1 (**I**), 2-(2-нафтил)-циклопентанон-1 (**II**) и 2-(2-нафтил)-циклогексанон-1 (**III**). Приведены данные их УФ- и ИК-спектров. Р-р 0,057 моля 1-(1-нафтил)-1-циклопентена в 200 *мл* 0,345 *M* р-ра C_6H_5COOOH в $CHCl_3$ стоял 24 часа при 0—5° и обработан 50 *мл* 5%-ного р-ра NaOH (2—3 часа, 20°); образовавшаяся α-окись без очистки нагрета с 3 *г* $ZnCl_2$ при 40 *мм* (30—40 мин., 105—115°); получен **I**, выход 46%, т. кип. 170—174°/0,8 *мм*, т. пл. 91—93° (из CH_3OH); 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 212,5—213,5° (из CH_3CN). Аналогично из 1-(2-нафтил)-1-циклопентена образовался **II**, выход 43%, т. кип. 174—178°/1,5 *мм*, т. пл. 84,5—85° (из CH_3OH); ДНФГ, т. пл. 162—163° (из этилацетата). Из 1-(2-нафтил)-1-циклогексена так же синтезирован **III**, выход 18%, т. кип. 172—175°/1,1 *мм*, т. пл. 83,5—84,5° (из CH_3OH); ДНФГ, т. пл. 194—194,5° (из этилацетата); семикарбазон, т. пл. 168—170° (из диоксана).

А. Б.

11287. **Синтез 1-метил- и 1,6-диметил-3-метокси-2-изопропилнафталина. Талукдар** (Synthesis of 1-methyl- and 1,6-dimethyl-3-methoxy-4-isopropylnaphthalene. Talukdar P. B.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 5, 506—508 (англ.)

К 0,2 моля метилтимолового эфира (**I**), 0,21 моля ангидрида янтарной к-ты (**II**) в 200 *мл* нитробензола при 0 ± 2° добавлено 0,42 моля $AlCl_3$, через 12 час. после обычной обработки получена 2-CH_3-4-CH_3O-5-$(CH_3)_2CHC_6H_2COCH_2R$ (**III**) (R = CH_2COOH) (**IIIa**), выход 93,3%, т. пл. 91—93°. Аналогично из ангидрида метилянтарной к-ты и **I** синтезирована **III** [R = $CH(CH_3)COOH$] (**IIIб**), выход 92%, т. пл. 125—126° (из сп.). Строение **IIIa** и **IIIб** подтверждено синтезом из **III** (R=Br) и $NaCR(COOC_2H_5)_2$ (R=H и CH_3) с последующим гидролизом и декарбоксилированием продуктов р-ции. Смесь 39,6 *г* **IIIa**, 65 *г* амальгамированного Zn, 40 *мл* воды, 94 *мл* конц. HCl и 55 *мл* толуола нагревали 33 часа, при этом через 6 час. добавляли еще 27 *мл* конц. HCl (к-ты) и несколько капель лед. CH_3COOH, остаток после отгонки толуола растворяли в насыщ. р-ре NaOH, смесь обработали диметилсульфатом

(12 час., 80°), экстрагировали эфиром 2-CH_3-4-CH_3O-5-$(CH_3)_2CHC_6H_2CH_2CH_2CHRCOOH$ (IV) (R = H) (IVa), выход 80%, т. кип. 192—193°/2,5 *мм*, т. пл. 64—65°. Аналогично из IIIб получена IV (R = CH_3) (IVб), выход 84,4%, т. кип. 190—192°/2—3 *мм*. К суспензии 15,2 *г* PCl_5 в 50 *мл* C_6H_6 добавлен р-р 15 *г* IVa в 25 *мл* C_6H_6, смесь перемешивалась 15 мин., при охлаждении постепенно прибавлен р-р 40 *г* $SnCl_4$ в 20 *мл* C_6H_6 и через 1 час разб. HCl (1 : 1), получен 5-метил-7-метокси-8-изопропилтетралон-1 (V), выход 64,7%, т. кип. 164°/4 *мм*, т. пл. 88° (из сп.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 215—216° (из бзл.). По этому же методу из 19 *г* IVб, 20 *г* PCl_5 в 100 *мл* C_6H_6 с последующей обработкой смеси 50 *г* $SnCl_4$ в 25 *мл* C_6H_6 получен 2-метил-V (Va), выход 50%, т. кип. 163—165°/2—3 *мм*; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 222—223° (из бзл.-этилацетата). Смесь 8 *г* V, 15 *г* Zn, 9,4 *мл* воды, 22 *мл* конц. HCl и 12,5 *мл* толуола нагревали 30 час. с добавлением конц. HCl, из органич. слоя после отгонки р-рителя, обработки остатка NaOH и диметилсульфатом получен 5-метил-7-метокси-8-изопропил-1,2,3,4-тетрагидронафталин (VI), выход 80,3%, т. кип. 122—125°/2 *мм*, $n^{30,5}D$ 1,5345. В этих же условиях из 9 *г* Va получен 2-диметил-VI (VIa), выход 70,7%, т. кип. 135—136°/3 *мм*. Смесь 1,4 *г* VI и 0,5 *г* S нагревали 1 час при 180° и 4 часа при 180—220°, продукты р-ции экстрагировали C_6H_6, остаток после отгонки р-рителя нагревали 1 час с 0,5 *г* свежеосажденной Cu в C_6H_6, получен 1-метил-3-метокси-4-изопропилнафталин (VII), выход 1,1 *г*, т. кип. 135—137°/1 *мм*, $n^{33}D$ 1,5818; пикрат, т. пл. 116—117° (из сп.). Дегидрированием 1,5 *г* VIa получен 6-метил-VII, выход 1,1 *г*, т. кип. 140—143°/4 *мм*, 150—152°/8 *мм*, $n^{33}D$ 1,5860°; пикрат, т. пл. 174—175° (из CH_3OH). Р. Стерлин

11288. О бензилировании аминонафталинсульфокислот и N-*n*-толуолсульфониламинонафталинсульфокислот. Колонж, Прадон (Sur la benzylation des acides aminonaphatalènesulfoniques et des acides N. *p*-tolylsulfonylaminonaphtalènesulfoniques. Colonge J., Pradon A.), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 8—9, 1043—1045 (франц.)

Бензилирование Na-солей аминонафталинсульфокислот $C_6H_5CH_2Cl$ в щел. р-рах дает трудно разделимые смеси моно- и дибензилированных продуктов и исходных в-в; только Na-соль 1-бензиламинонафталин-6-сульфокислоты получается этим путем достаточно чистой. Наоборот, легко доступные Na-соли N -*n*-толуолсульфониламинонафталинсульфокислот бензилируются в легко очищаемые производные. Этим путем синтезированы обладающие заметной прессорной активностью соли: 1,3-, 1,5-, 1,6-, 2,5-, 2,7- или 2,8-R′R″-N · $C_{10}H_6SO_3Na$, 1,8-R′R″N · $C_{10}C_6$ · SO_3K (где R′ = C_6H_5-CH_2, R″ = *n*-$CH_3C_6H_4SO_2$) и аналогичные производные к-т Тобиаса и Бреннера. Л. Щукина

11289. Химия сультамов. II. Хлорметилирование и бромирование замещенных 1,8-нафтосультамов. Реакции 1,8-нафтосультама с органическими галоидсодержащими соединениями. Ахмед Мустафа, Мохамед Ибрагим Али (The chemistry of sultams. II. Chloromethylation and bromination of substituted 1,8-naphthosultam. Reaction of 1,8-naphthosultam with organic halides. Ahmed Mustafa, Mohamed Ibrahim Ali), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 8, 1945—1949 (англ.)

Замещенные 1,8-нафтосультамы (Ia, б) хлорметилируются смесью CH_2O, HCl и $ZnCl_2$ в соединения (IIa, б), строение которых принято по аналогии с продуктами хлорметилирования 1,8-нафтосультона; из Ia наряду с IIa получается высококипящее в-во неустановленного строения. IIa восстановлен Zn и CH_3COOH (кипячение 18 час.) в 4-метил-N-фенилсульфонил-1,8-нафтосультам, т. пл. 252° (из ксилола); IIa,б конденсированы с *n*-крезолом (III) или 2,4-диметилфенолом в соединения (IVa, б) и (Va, б). При бромировании N-ацетил-1,8-нафтосультама (VI) 1 молем Br_2 в $CHCl_3$ (24 часа, 20°) образуется неисследованное в-во, т. пл. 164—167° (из CH_3COOH);

SO_2—NR; R′ — I, II, IV, V, XII

SO_2—N—Y—N—SO_2 — XIII, XV

I R = H; II R′ = CH_2Cl, a R = $SO_2C_6H_5$, б R = $SO_2C_6H_4CH_3$-*n*; IV = $SO_2C_6H_5$; V R = $SO_2C_6H_4CH_3$-*n*, a R′ = $CH_2C_6H_2(OH)(CH_3)$-2,5, б R′ = $CH_2C_6H_2(OH)(CH_3)_2$-2,3,5; XII R′ = H, a R = $COOC_2H_5$, б R = $CH_2COOC_2H_5$, в R = CH $(COOC_2H_5)$, г R = CH_2COOCH_3, д R = $CH_2COC_6H_5$, е R = $CH_2COC_6H_4Br$-*n*, ж R = CH_2CH=CH_2, з R = $CH_2C_6H_4NO_2$-*n*; XIIIa Y = CH_2, б Y = CH_2CH_2; XVa Y = CO; б Y = COCO, в Y = $COCH_2CH_2CO$, г Y = $C_6N_4(CO)_2$-*o*

при бромировании же VI в тех же условиях 2 молями Br_2 в CH_3COOH получено с 85%-ным выходом 4-бромпроизводное VI, т. пл. 180—181° (из CH_3COOH), гидролизующееся горячим 5%-ным р-ром NaOH в 4-бром-1,8-нафтосультам (VII), т. пл. 207—209° (из ксилола). Аналогично с выходами 77—82% из соответствующих нафтосультамов получены N-бензоил-(VIII) [т. пл. 174—175° (из CH_3COOH)], N-фенилсульфонил-(IX) [т. пл. 253—255° (из CH_3COOH)] и N-*n*-толилсульфонил-[т. пл. 250—251° (из хлф.)]-4-бром-1,8-нафтосультамы; VIII и IX синтезированы также действием C_6H_5COCl или $C_6H_5SO_2Cl$ на пиридиновый р-р VII. N-метил-1,8-нафтосультама с 1 молем Br_2 также дает 4-бромпроизводное, т. пл. 228—229° (из сп.); с избытком же Br_2 почти количественно получается 2,4-дибром-N-метил-1,8-нафтосультам, т. пл. 165—166° (из сп.), образующийся также при метилировании $(CH_3)_2SO_4$ 2,4-дибром-1,8-нафтосультам; ацетат, т. пл. 155—157° (из сп.); бензоат, т. пл. 190—191° (из CH_3COOH). Взаимодействием Na-соли (X) 1,8-нафтосультама (XI) (полученной из спирт. р-ров XI и NaOH) с этиловыми эфирами хлормуравьиной, хлоруксусной или броммалоновой к-ты, хлорацетоном, фенацилбромидом, *n*-бромфенацилбромидом, бромистым аллилом или *n*-нитробенизлхлоридом синтезированы фармакологич. интересные N-замещ. 1,8-нафтосультамы (XIIa—з); аналогично с CH_2J_2 или $BrCH_2CH_2Br$ получены соединения (XIIIa, б); продукт взаимодействия XI и CH_2OHCH_2Br выделен в виде бензоильного производного, т. пл. 122—123° (из сп.). Фосген, хлористый оксалил (XIV) и хлорангидриды янтарной и фталевой к-т легко конденсируются с XI в пиридине, образуя производные (XVa—г). В тех же условиях бензосульфанилид, N-*n*-толуолсульфонил-4-броманилин и N-*n*-толуолсульфонил-α-нафтиламин (XVI) дают с XIV аналогичные соединения R(R′)NCOCON(R′)R (XVIIa R = C_6H_5, R′ = $SO_2C_6H_5$; б R = *n*-$B_1C_6H_4$, R′ = *n*-$CH_3C_6H_4$-SO_2; в R = α-$C_{10}H_7$, R′ = *n*-$CH_3C_6H_4SO_2$). Добавлением к бензольному р-ру XI при 20° пиперидина, бензиламина или циклогексиламина получены с 75—82%-ными выходами соответствующие растворимые в воде соли XI, т. пл. 184, 135—136 и 180°, из которых при действии к-т или щелочей легко регенерируется XI. Анилин, метиламин и пиррол не дают солей с XI. К р-ру 5 *г* Ia или б в 150 *мл* CH_3COOH, насыщ. HCl, добавляют 1,1 *г* CH_2O и 1,1 *г* $ZnCl_2$, в смесь пропускают (2 часа, 80°) HCl, нагревают 18 час. при 80°, выливают в ледяную воду, извлекают бензолом, р-р концентрируют, разбавляют петр. эфиром и получают IIa, выход 3,2 *г*, т. пл. 200° (из хлф.), или IIб, т. пл. 212—213° (из хлф.). 0,5 *г* IIa или IIб и 2 *г* III нагревают при 140—150° (т-ра бани), продукт растирают с разб. спиртом и отделяют (указаны выход в % и т. пл. в °C) IVa, 76, 194—195 (из разб. сп.), или IVб, 74, 188—189 (из сп.); аналогично (нагревание 2 часа) получают Va, 81, 220—221 (из CH_3COOH), и Vб, 68, 167—169 (из сп.). К взвеси 1 *г* X в 40 *мл* спирта добавляют избыток галоидсодержащего

соединения, кипятят 2—6 час., р-р упаривают досуха, остаток растирают с горячей водой и получают **XIIа**, 84, 164—165 (из сп.); **XIIб**, 78, 147—148 (из сп.); **XIIв**, 81, 121—122 (из сп.); **XIIг**, 74, 149—150 (из сп.); оксим, т. пл. 172—173° (из сп.); **XIIд**, 68, 180—181 (из CH_3COOH); **XIIе**, 72, 230 (из CH_3COOH); **XIIж**, 75, 70—71 (из разб. сп.); **XIIз**, 84, 163—164 (из CH_3COOH). Аналогично (нагревание 2—3 дня) получают **XIIIа**, 81, 276—278 (из нитробензола (**XVIII**)) и **XIIIб**, 78, 262—263 (из CH_3COOH). Р-р 0,01 моля **XI** в 25 *мл* пиридина и 0,005 моля соответствующего хлорангидрида нагревают 1 час при 100°, выливают в воду, продукт растирают с 5%-ным р-ром NaOH и отделяют **XVа**, 72, 305 (разл.; из **XVIII**); **XV**, 68, > 350 (из **XVIII**); **XVв**, 77, 325 (разл.; из **XVIII**), и **XVг**, 82, 270 (разл.; из **XVIII**); аналогично получают **XVIIIа**, 90, 178 (из CH_3COOH); **XVIIб**, 88, 204—205 (из CH_3COOH), и **XVIIв**, 86, 214 (из **XVIII**). 7 *г* *п*-броманилина в ~0,1 *л* 10%-ного р-ра NaOH и 8,5 *г* *п*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ нагревают при 100°, фильтруют, р-р подкисляют HCl и отделяют **XVI**, т. пл. 98—99° (из разб. сп.). Сообщение I см. РЖХим, 1956, 32472.

Д. Витковский

11290. Синтез 5-бензоилаценафтена, 5-(*о*-карбоксибензоил)-аценафтена и их производных. Акиёси, Цугэ (5-ベンゾイルアセナフテンおよび5-(*o*-カルボキシベンゾイル)-アセナフテン誘導體の合成について. 秋吉三郎, 柘植乙彦), 工業化學雜誌, Kogё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 4, 455—458 (японск.)

К 0,1 моля аценафтена (I) и 0,1 моля C_6H_5COCl в 85 *мл* $C_6H_5NO_2$ добавляют за 1 час при охлаждении 1,4 *г* $AlCl_3$, через 3 дня разлагают разб. HCl, получают 3-бензоилнафтацен (II), выход 54,4%, т. пл. 100, 8—101° (из сп.). Снята диаграмма плавления смесей I и II; на основании полученных данных в неочищ. смеси в-в, образующихся при синтезе **II**, содержится 84% **II**. Оптимальный выход (89,2%) 5-(*о*-карбоксибензоил)-аценафтена (III), т. пл. 201—202°, получен при взаимодействии (10 час., 10—15°) 10 *г* **I** с 10 *г* фталевого ангидрида в присутствии 15 *г* $AlCl_3$ в 35 *мл* C_6H_6. В оптимальных условиях (нагревание при 150—160°, 45 мин., 50 *г* $AlCl_3$) из 10 *г* **III** получен 5,6-фталоилаценафтен (IV), выход 61,8%, т. пл. 194—195°. Окисление 5 *г* **IV** в 55 *мл* лед. CH_3COOH посредством 21 *г* $Na_2Cr_2O_7$ при 90° (добавление за 1 час, затем кипячение 3 часа) дало 4,5-фталоилнафталевую к-ту (V), выход 86,9%, т. пл. 345—347° (разл.). При кипячении (30 мин.) 5 *г* **V** с 90 *г* HNO_3 (*d* 1,42) получен ангидрид **V**, выход 75,9%, т. пл. 356—357°. Аналогично **V** из **III** получена 4-(*о*-карбоксибензоил)-нафталевая к-та, выход 65%, т. пл. 230—232°, при кристаллизации ее из лед. CH_3COOH получен ангидрид (VI), т. пл. 240—240,5°. 10 *г* **VI** нагревают (190—195°, 2,5 часа) со 100 *мл* конц. H_2SO_4, охлаждают до 110°, разбавляют водой, получают 3,4-фталоилнафталевую к-ту, выход 83%, нагреванием с конц. H_2SO_4 ее превращают в ангидрид, выход 84,2%, т. пл. 315°. Обработкой ангидрида **V** аминами получены имиды **V** (даны амин, условия р-ции (р-ритель, т-ра в °С), время р-ции в час., имид, выход в %, т. пл. °С): NH_3, вода, 80—90, 2, имид **V**, 86, 320 (разл.); метиламин, —, —, —, метилимид **V**, 76, 315; этиламин, —, —, —, этилимид **V**, 74, 302—303; анилин, без р-рителя, 120—130, 1,5, фенилимид **V**, 83, 352—353; *п*-этоксианилин, без р-рителя, 120—130, 1,5, *п*-этоксифенилимид **V**, 78, 284—285,5; *п*-нитроанилин, лед. CH_3COOH, 120, 2, *п*-нитрофенилимид **V**, 74, 346—347; *м*-нитроанилин, лед. CH_3COOH, 120, 2, *м*-нитрофенилимид **V**, 75, 357—358,5; α-аминоантрахинон, $C_6H_5NO_2$, 210, 2, α-антрахинонилимид **V**, 69, 378—379; β-аминоантрахинон, $C_6H_5NO_2$, 210, 2, β-антрахинонилимид **V**, 72, 360—362; *о*-фенилендиамин, лед. CH_3COOH, 120, 2, (VII), 71, 379—380; последние три в-ва желто-коричневые красители. Аналогично получены имиды 3,4-фталоилнафталевой к-ты [даны амин, условия р-ции (р-ритель, т-ра в °С), время в часах, имид, выход в %, т. пл. в °С]: NH_3, вода, 80—90, 1,5, имид, 84, 246 (разл.); метиламин, —, —, —, метилимид, 75, 277; анилин, без р-рителя, 130—140, 2, фенилимид, 80, 319—320; α-аминоантрахинон, $C_6H_5NO_2$, 210, 2, α-антрахинонилимид, 71, 331—333; β-аминоантрахинон, $C_6H_5NO_2$, 210, 2, β-антрахинонилимид, 67, 315—318; *о*-фенилендиамин, лед. CH_3COOH, 115, 1,5, (VIII), 68, 321—324; последние три в-ва красители.

Л. Яновская

11291. Полициклические ароматические углеводороды. V. Реакция Элбса с дибензоил-2,7-диметилнафталинами. VI. Новые синтезы 5-метилнафтацена и дибензо-(а,с)-нафтацена. Бу у Хой, Лави (Hydrocarbures polycycliques aromatiques. V. La réaction d'Elbs chez les dibenzoyl-2,7-diméthyl-naphalènes. VI. Nouvelles synthèses du 5-méthylnaphtacène et du dibenzo (a,c) naphtacène. Buu-Hoi N. P., Lavit Denise), Recueil trav. chim., 1957, 76, № 5, 419—424; № 8, 674—678 (англ.)

V. Изучено образование потенциально канцерогенного нафто-(2,3а)-нафтацена (I) при конденсации 2 молей C_6H_5COCl (II) и 1 моля 2,7-диметилнафталина (III) в присутствии $AlCl_3$ и последующем пиролизе по Элбсу полученного дикетона (ДК) (Clar E., Ber., 1940, 73, 81). Установлено, что ДК является смесью изомерных 1,6-(**IVа**), 1,8-(**IVб**) и, возможно, 1,5-дибензоил-III (**IVв**). В условиях пиролиза **IVа** превращается в I, при формилировании которого N-метилформанилидом (V) получен 9-формил-I (VI); окисление **VI** приводит к нафто-[2,3а]-нафтацен-5,16,9,14-дихинону (VII). Из **IVб** при пиролизе, предположительно через *бис*-антрол, образуется, по-видимому, окси-(15,16)-антра-[1,2а]-антрацен (VIII). **IVв** не дает индивидуального соединения и строение его точно не установлено. К р-ру 50 *г* **III** и 167 *г* **II** в 420 *мл* CS_2 постепенно добавляют при охлаждении 250 *г* $AlCl_3$, перемешивают до полного растворения $AlCl_3$ и получают 100 *г* масла, т. кип. 308°/18 *мм*, из которого выделяют 28 *г* **IVб**, т. пл. 197° (из сп.); **IVв**, выход 11 *г*, т. пл. 187° (из сп.), и **IVа**, т. пл. 139° (из сп.). 10 *г* **IVб** кипятят до прекращения выделения воды (40 мин.), перегоняют, к дистиллату добавляют C_6H_6, выход **VIII** 0,1 *г*, т. пл. 295° (из бзл.). Из 7 *г* **IVв** при аналогичной обработке образуется масло; из 6 *г* **IVа** выделяют I, выход 1,2 *г*, т. пл. 322° (из ксилола). 0,9 *г* **I**, 0,6 *г* $POCl_3$ и 0,5 *г* **V** в 5 *мл* *о*-$Cl_2C_6H_4$ (IX) нагревают 5 час. на водяной бане, фильтрат кипятят 0,5 часа с р-ром CH_3COONa, отгоняют с паром **IX** и получают **VI**, выход 0,2 *г*, т. пл ~ 285° (из толуола). **VI** окисляют CrO_3 в **VII**, т. пл. >360°.

И. Леви

VI. С целью исследования биологич. активности производных нафтацена синтезированы 5-метилнафтацены (X) и дибензо-[а, с]-нафтацен (XI). **X** т. пл. 158° (из сп.), получен восстановлением по Кижнеру 5-формилнафтацена (XII), т. пл. 164° (из бзл.), семикарбазон, т. пл. 241° (из толуола), синтезированного формилированием производных нафтацена **V** в присутствии $POCl_3$ (6 час., 100°) в среде *п*-C_6H_5Cl, причем, кроме **XII**, образуется немного в-ва, являющегося, вероятно, 5,11-диформилнафтаценом, т. пл. 248°; **XI**, т. пл. 268—269° (из толуола), кипячением 35 мин. 2-(2-метилбензоил)-трифенилена, т. пл. 213° (из толуола), полученного с хорошим выходом по Фриделю — Крафтсу из трифенилена и *о*-$CH_3C_6H_4COCl$ в среде CS_2 (16 час., 20°, затем кипячение 2 часа). При нагревании **XI** с малеиновым ангидридом в ксилоле образуется ангидрид 10,15-ди-

гидродибензо-[a,c]-нафтацен-10,15-*эндо*-янтарной к-ты, т. пл. ~ 313° (из ксилола). Сообщение IV см. РЖХим, 1957, 58842. Л. Щукина

11292. **Флуоренацен и флуоренафен. Синтезы инденофлуоренов. V. Метилированные производные *цис*-флуоренацена (инден-2′,1′-2,3-флуорен). Шардоннан, Шмиц** (Fluorènacènes et fluorènaphènes. Synthèses dans la série des indéno — fluorènes. V. Dérivés méthylés du *cis*-fluorènacène [indéno-2′,1′: 2,3-fluorène]. Chardonnens Louis, Schmitz Motthias), Helv. chim. acta, 1956, 39, № 7, 1981—1985 (франц.)

По разработанному ранее методу (см. сообщение IV, РЖХим, 1956, 16051) из хлорангидрида 4,6-дибромизофталевой к-ты (I) и толуола (II) получены 3,6-диметил-*цис*-флуоренацендион (III) и 3,6-диметил-*цис*-флуоренацен (6,6′-диметилинден-2′,1′-2,3-флуорен) (IV). Замена II на *м*- и *п*-ксилол (Va и Vб) дает соответственно 1,3,6,8-(VI) и 1,4,5,8-тетраметил-*цис*-флуоренацендион (VII), а также 1,3,6,8-(VIII) и 1,4,5,8-тетраметил-*цис*-флуоренацен (IX). 30 *г* I (получен из к-ты и $SOCl_2$, выход 90%, т. пл. 76,5°), 50 *г* II и 22,5 *г* $AlCl_3$ нагревают 2 часа при 60°, разлагают комплекс HCl, отгоняют с паром II, и выделяют 4,6-дибром-1,3-*бис*-(4′-метилбензоил)-бензол (X), выход 81%, т. пл. 143° из сп.; (испр. здесь и далее). 2 *г* X и 15 *мл* NH_4OH (*d* 0,910) нагревают 15 час. в запаянных трубках при 175° и получают 4,6-диамино-1,3-*бис*-(4′-метилбензоилбензол (XI), выход 65%, т. пл. 132,5° (из сп.). Аминирование X можно проводить также со спирт. р-ром NH_3 в автоклаве (18 час., 165°, выход 57%). 2 *г* XI в 20 *мл* 80%-ной H_2SO_4 диазотируют при 0°, через 20 мин. реакционную смесь помещают в баню при 100°, после конца выделения N_2 охлаждают и добавляют 50 *мл* ледяной воды. Через 3—4 дня отделяют осадок, промывают водой и обрабатывают кипящим р-ром NaOH; выход III 78%, т. пл. 351° (из C_5H_5N). 1 *г* III восстанавливают по Кижнеру, выход IV 87%, т. пл. 251° (из бзл.-петр. эф., сублимация при 135°/0,01 *мм*). Из I и Va (2 часа, 50°) получен 4,6-дибром-1,3-*бис*-(2′,4′-диметилбензоил)-бензол (XII), выход 78%, т. пл. 112,5°. XII аминируют NH_4OH (15 час., 190°) и выделяют с выходом 77% 4,6-диамино-1,3-*бис*-(2′,4′-диметилбензоил)-бензол, т. пл. 232° (из сп.), который превращают в VI, выход 80%, т. пл. 374° (из C_5H_5N), а затем в VIII, выход 93%, т. пл. 276° (разл.; из бзл.-лигр., сублимация при 225°/0,01 *мм*). Таким же путем синтезированы 4,6-дибром-1,3-*бис*-(2′,5′-диметилбензоил)-бензол, выход 85%, т. пл. 129,5° (из сп.); соответствующий амин, выход 87%, т. пл. 216° (из сп.); VII, выход 77%, т. пл. 332° (из C_5H_5N и сп.), и IX, выход 90%, т. пл. 263° (разл.; сублимация при 220°/0,01 *мм*). И. Леви

11293. **Синтез террилена и кватеррилена и о так называемом кватеррилене А. Цинке. Клар, Келли, Лэрд** (Die Synthesen des Terrylens und Quaterrylens und über das vermeintliche Quaterrylen von A. Zinke. Clar E., Kelly W., Laird R. M.), Monatsh. Chem., 1956, 87, № 3, 391—398 (нем.)

Исходя из 1,4-ди-(1′-нафтил)-1,4-диокси-2,3-дихлор-1,4-дигидронафталина (I) через 1,4-ди(1′-нафтил)-2,3-дихлорнафталин (II), 7,8-дихлортеррилен (III) и октагидротеррилен (IV) синтезирован террилен (V). При конденсации перилена (VI) получен кватеррилен (VII). Приведены кривые УФ-спектров полученных в-в и близких соединений. Анализ УФ-спектров показал, что так называемый «кватеррилен» Цинке (РЖХим, 1956, 35884), по-видимому, идентичен V, а синтезированное ранее (Chem. Ber., 1948, 81, 52) бромсодержащее в-во с т. пл. 447—450° состоит на 80—90% из V. К взвеси 23 *г* 2,3-дихлорнафтохинона в 200 *мл* C_6H_6 прибавлен р-р 1-$C_{10}H_7MgBr$ (из 126 *г* 1-$C_{10}H_7Br$ и 15 *г* Mg в эфире); после отгонки эфира остаток нагревали 1 час; получен I, выход 21%, т. пл. 250—261° (из ксилола). К кипящей взвеси 4 *г* I в 50 *мл* лед. CH_3COOH за 15 мин. прибавлено 5 *мл* 55%-ной HJ; образовалось 3,2 *г* II, т. пл. 310—311° (из ксилола). В смесь 15 *г* NaCl и 75 *г* $AlCl_3$ при 110° внесено 7,5 *г* II; через 5 мин. при 115° продукт р-ции выделен и хроматографирован на Al_2O_3, причем получен желтый VI, т. пл. 274°, коричнево-желтое в-во с т. пл. 434—436° (из ксилола) и темно-красный III, т. пл. 310° (из ксилола). Тот же результат получен исходя из I. В-во, образовавшееся при нагревании (10 час., 210°) 190 *мг* III, 50 *мг* красного P и 3,5 *мл* 55%-ной HJ обработано 100 *мл* C_6H_6; при хроматографировании этого р-ра на Al_2O_3 выделено 82 *мг* светло-желтого IV, т. пл. 390—393°, и 5 *мг* красно-фиолетового V. Смесь 40 *мг* IV и 20%-ного Pd/C нагревали при 380° в CO_2; из сублимата получено 23 *мг* V, т. пл. 510—511° (из трихлорбензола). К смеси 4 *г* NaCl и 20 *г* $AlCl_3$ при 120° прибавлено 2 *г* VI; через 20 мин. при 150° смесь вылита в разб. HCl; возгонкой при 240°/0,01 *мм* в CO_2 отделено 0,6 *г* VI, а при 400° возогнано в-во, очищ. хроматографированием в трихлорбензоле на Al_2O_3 при 140°; получено 80 *мг* красно-коричневого в-ва неизвестного строения, т. пл. 467—469°. При еще более сильном нагревании получено 0,3 *г* зеленого VII, т. пл. > 570° (из пирена с небольшим кол-вом фенантрена). А. Берлин

11294. **Кислородсодержащие гетероциклы. VIII. Потенциально биологически интересные ароилбензофураны, ароилдибензофураны и ароилкумарины. Бу Хой, Сен-Рюф, Лок, Сыёнг** (Oxygen heterocycles. Part VIII. Aroylbenzofurans, aroyldibenzofurans, and aroylcoumarins of potential biological interest. Buu-Hoï Ng. Ph., Saint-Ruf G., Loc T. B., Xuong Ng. D.), J. Chem. Soc., 1957, June, 2593—2596 (англ.)

Конденсацией 5-хлорсалицилового альдегида (I) и 4, ω-дибром (IIa), ω-бром-2,4-диметил-(IIб) или ω-бром-4-метокси-3-метил (IIв)-ацетофенонов в спирте в присутствии KOH синтезированы 2-*п*-бромбензоил-(IIIа), 2,(2,4-диметилбензоил)-(IIIб) и 2-(4-метокси-3-метилбензоил)-(IIIв)-5-хлорбензофураны; IIIв деметилирован нагреванием с хлоргидратом пиридина в 5-хлор-2-(4-окси-3-метилбензоил)-бензофуран, т. пл. 205° (из разб. сп.); аналогично продукты конденсации I и ω-бром-3-хлор-4-метоксиацетофенона (IV) или ω-бром-4-ацетил-анизола деметилированы в 2-(3-хлор-4-оксибензоил)-[т. пл. 240° (из бзл.-сп.)] и 2-(*п*-оксибензоил)-(V) [т. пл. 238° (из разб. сп.)]-5-хлорбензофураны; V бромирован Br_2 в CH_3COOH в 5-хлор-2-(3,5-дибром-4-оксибензоил)-5-хлорбензофуран, т. пл. 201° (из CH_3COOH). 5-бромсалициловый альдегид (VI) конденсирован в описанных условиях с IV в 5-бром-2-(3-хлор-4-метоксибензоил)-бензофуран, т. пл. 203° (из сп.), деметилированный в соответствующий фенол, т. пл. 221° (из разб. сп.), бромированный Br_2 в CH_3COOH в 5-бром-(5-бром-3-хлор-4-оксибензоил)-бензофуран, т. пл. 178° (из разб. сп.). Аналогично из I или VI и 2-бромацетилдибензофурана (VII), т. пл. 95° (из CH_3OH), полученного бромированием 2-ацетилдибензофурана, синтезированы 2-(5-хлор-2-бензофуроил)-[т. пл. 203° (из бзл.-сп.)] и 2-(5-бром-2-бензофуроил)-[т. пл. 196° (из бзл.-сп.)]-дибензофураны. Конденсацией VII с β-пиколином (VIII) или 2,5-(IXa) или 2,4-(IXб)-лутидинами и циклизацией образующихся солей синтезированы 2-(дибензофурил-2)-индолицин (X), 2-(дибензофурил-2)-метил-(XIa) и 2-(дибензофурил-2)-5-метил-(XIб)-индолицины. Ацилированием 5-хлор-2-этилбензофурана (XII) *п*-анизоилхлоридом (XIII) получен 3-*п*-анизоил-5-хлор-2-этилбензофурен (XIV), деметилированный в соответствующий фенол, т. пл. 189° (из бзл.). Конденсацией равномолекулярных кол-в 2,4-диоксибензальдегида и $C_6H_5COCH_2COOC_2H_5$ (XV) или $CH_3COCH_2COOC_2H_5$ (XVI) в присутствии пиперидина (14—16 час., 20°) синтезированы 3-бензоил-(выход 85%, т. пл. 242° (из сп.)) и 3-ацетил-

(т. пл. 237° из сп.))-7-оксикумарины. Аналогично из соответствующих замещ. салициловых альдегидов и XV, XVI или о-$ClC_6H_4COCH_2COOC_2H_5$ получены (указано в-во, т. пл. в °С): 6-бром-(177), 6-хлор-(163), 6,8-дихлор-(188), 8-метокси-(147), 6-бром-8-метокси-(204), 6-бензил-(154) и 6-бензил-8-бром-(161)-3-бензоилкумарины и 6-хлор-(151), 6,8-дибром-(196), 6,8-дийод-(210) и 7-окси-(268)-3-(о-хлорбензоил)-кумарины, а из 2-окси-1-нафтальдегида и этилового эфира 2-теноилуксусной к-ты — 3-(теноил-2)-5,6-бензокумарин, т. пл. 245° (из сп.). Синтезирован 5-бром-3-метоксисалициловый альдегид; тиосемикарбазон, т. пл. 263—264° (из бзл.-сп.). К р-ру 10 *г* I и 3,6 *г* KOH в 150 *мл* спирта добавляют 18 *г* IIа, кипятят 3 часа, отгоняют р-ритель, приливают воду и получают IIIа, выход 15 *г*, т. пл. 202° (из бзл.-сп.). Аналогично из I и IIб, в получают IIIб, т. пл. 96° (из сп.), и IIIв, т. пл. 128° (из сп.). Р-р 2,9 *г* VII и 2 *г* VIII или IXа, б, в 20 *мл* спирта нагревают 1 час при 60°, продукт осаждают эфиром, растворяют в 150 *мл* воды, кипятят несколько минут с 3 *г* $NaHCO_3$ и отделяют X, т. пл. 194—195° (из бзл.-сп.); XIа, т. пл. 187° (разл.; из бзл.-сп.), или XIб, т. пл. 203° (разл.). К охлаждаемой смеси 12 *г* XII и 13 *г* XIII в 0,2 *л* CS_2 приливают по каплям 19 *г* $SnCl_4$, оставляют на 6 час. при 20° и выделяют XIV, выход 12 *г*, т. пл. 165° (из сп.). Сообщение VII см. РЖХим, 1957, 60575. Д. Витковский

11295. Конденсация бензоина с *м*- и *п*-аминофенолами. Производные кумарона. Матей, Коча,Ликсандру (Condensarea benzoinei cu meta-şi para-aminofenol derivaţi cumaronici. Matei Ilie, Cocea Elena, Lixandru Tatiana), Bul. Inst. politehn. Iaşi, 1955, 1, № 1—2, 89—99 (рум.; рез. русск., нем.)

При р-ции бензоина (I) с *м*-аминофенолом (II) в присутствии $ZnCl_2$ и CH_3COOH образуются в-во (III) $C_{20}H_{15}ON=C_{22}H_{17}ON$, вероятно, смесь 2,3-дифенил-6 (или 4)-аминокумарона и его N-ацетильного производного, и в-во $C_{30}H_{26}O_4N_2$, вероятно, ф-лы (IV). В тех же условиях I и *п*-аминофенол (V) дают в-ва $C_{36}H_{29}O_5N$, $C_{34}H_{27}O_3N$ и $C_{34}H_{23}ON$, по-видимому, имеющие структуры соответственно N-дезил-2-(1,2-дифенил-1-окси-2-ацетоксиэтил-1)-*п*-бензохинонимина (VI), 5-(N-ацетилдезил)-амино-2,3-дифенилкумарона (VII) и 4,5-дифенилпирроло-(2′,3′,5′,6′-(2′,3′-дифенил)-кумарона (VIII). Приведены возможные схемы образования всех полученных в-в. 6 *г* I, 8 *г* II, 8 *г* $ZnCl_2$ и 5 *мл* лед. CH_3COOH

IV

кипятят 3 часа, прибавляют воду, осадок обрабатывают C_6H_6, из растворенной части выделяют 4,7 *г* неочищ. III, т. пл. 101° (очищен высаживанием водой из CH_3COOH-р-ра); нерастворимая в C_6H_6 часть осадка после обработки спиртом дает 3,2 *г* неочищ. IV, т. пл. 255°. При кипячении с $(CH_3CO)_2O$ III образует сполна N-ацетилированное производное $C_{22}H_{17}O_2N$. Аналогично из 6 *г* I и 8 *г* V выделяют ~1,5 *г* VIII, т. пл. 270—271° (из бзл.). Спирт. маточный р-р после отделения VIII упаривают досуха и остаток обрабатывают эфиром. Из нерастворимой в эфире части осадка получают 0,6 *г* VI, т. пл. 166°; растворимая часть дает 4,5 *г* VII, т. пл. 90°. IV, VI и VII очищены высаживанием водой из спирт. раствора. С. Завьялов

11296. Реакции между хлор-*п*-бензохиноном и β-нафтолом. Абдель-Мегид Осман (Reactions between chloro-*p*-benzoquinones and β-naphthol. Abdel-Meguid Osman), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 3, 342—344 (англ.)

Исследована конденсация хлоранила (I), 2,5-дихлор-(II) и 2-хлорбензохинона (III) с β-нафтолом (IV). Из I и IV получен нафто-[1′,2′-4,5]-фуро-[2,3-h]-бенз-[c]-дибензофуранхинон-8,16 (V); из II и IV получено соединение (VIа), а из III и IV продукт неизвестного строения, содержащий три OH-группы и легко окисляющийся O_2 воздуха. Строение VIа подтверждено получением из него при действии $(CH_3CO)_2O$ и CH_3COONa тетрацетата (VIб) (т. пл. 285° (из бзл.)), а также превращением VIа в V путем кипячения в пиридине. Перегонка VIа с Zn-пылью приводит к образованию нафто-[1′,2′-4,5]-фуро-[2,3-h]-бенз-[c]-дибензофурана. Кипятят смесь 0,5 *г* I, 0,8 *г* IV и ~5 *мл* пиридина и

VIа R=H
VIб R=COCH₃

после охлаждения выделяют 0,6 *г* V, т. пл. > 350° (из пиридина). 0,2 *г* V нагревают 20 мин. с 1 *г* Zn-пыли, 0,5 *г* CH_3COONa и 30 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и выделяют с колич. выходом диацетат продукта восстановления V, т. пл. 310—312° (из CH_3COOH). Аналогично V из 0,5 *г* II и 1 *г* IV получают 0,5 *г* VIа, т. пл. 327° (разл.; из CH_3OH-бзл.). Из 0,2 *г* II, 0,4 *г* IV в 40 *мл* 5%-ной CH_3COOH в присутствии 10%-ной H_2SO_4 получают 0,3 *г* IIIа. Т. Краснова

11297. Противотуберкулезные вещества. V. Синтез дигидразида меконовой кислоты и его гидразонов с бензальдегидом и ванилином. Волкова В. С., Горяев М. И., Вестн. АН КазССР, 1957, № 4, 80—85 (рез. каз.)

С целью фармакологич. испытаний нагреванием диэтилового эфира меконовой к-ты (I — к-та) с избытком $N_2H_4 \cdot H_2O$ в спирте синтезирован дигидразид I, выход 75%, т. пл. 208—210° (разл.; из 50%-ного сп.), превращенный 2-часовым кипячением в спирте с C_6H_5CHO или ванилином с *бис*-фенилгидразон, т. пл. 272—273° (из сп.), или *бис*-(4-окси-3-метоксифенилгидразон), т. пл. 255—260 (разл.) I. Для получения I 200 *г* меконатов (отходы произ-ва алкалидов опия) извлекают $CHCl_3$, растворяют в разб. HCl, фильтруют при 85—90° и продукт очищают через среднюю Na-соль. Д. В.

11298. Изучение 2,4-диоксо-2,3-дигидропиранов и 2,4-диоксотетрагидропиранов. Штеттер, Шелльхаммер (Zur Kenntnis der 2,4-Dioxo-2,3-dihydropyrane und der 2,4-Dioxotetrahydro-pyrane. Stetter Hermann, Schellhammer Carl-Wolfgang), Liebigs Ann. Chem., 1957, 605, № 1—3, 58—65 (нем.)

Гидрированием 6-метил-2,4-диоксо-2,3-дигидропирана (I) получен 6-метил-2,4-диоксотетрагидропиран (II), β-оксикапроновая к-та (III) и этилиденацетон (IV). Исходя из 4-этокси-(V) и 4-метоксипирон-2-карбоновой-6 к-ты (VI) получен ряд производных пирона-2 (VIIа—з). Р-р 0,3 моля I в 300 *мл* 0,1 н. NaOH гидрируют 6 час. над скелетным Ni, фильтруют, подкисляют фильтрат 30 *мл* конц. HCl, добавляют 180 *г* $(NH_4)_2SO_4$ и получают II, выход 20 *г*, т. пл. 123° (из $CH_3COOC_2H_5$). Маточный р-р перегоняют с водяным паром, к дистиллату (30 *мл*) добавляют 1 *г* 2,4-$(O_2N)_2C_6H_3NHNH_2$ в 5 *мл* конц. HCl и через 1 час отделяют 2,4-динитрофенилгидразон IV. Остаток от перегонки с водяным паром экстрагируют эфиром, полученное масло растворяют в 50 *мл* спирта, добавляют 0,5 *мл* конц. H_2SO_4, кипятят 3 часа, по охлаждении разбавляют 200 *мл* эфира, встряхивают с р-ром $NaHCO_3$ и из эфирного слоя получают этиловый эфир III, выход 12,8 *г*, т. кип. 95°/12 *мм*. Р-р 2 *г* V в 30 *мл* абс. CH_3OH насы-

RC=CHC(OR′)=CHCOO

V R = COOH, R′ = C_2H_5; VI R = COOH, R′ = CH_3; VIIа R = H, R′ = C_2H_5; б R = H, R′ = CH_3; в R = $COOCH_3$, R′ = CH_3; г R = $COOCH_3$, R′ = C_2H_5; д R = $COOC_2H_5$, R′ = CH_3; е R = COOH, R′=H; ж R = $COOCH_3$, R′=H; з R = $COOC_2H_5$, R′ = H

щают при 0° HCl, через 2 часа отгоняют CH_3OH в вакууме, остаток экстрагируют эфиром и получают **VII**, выход 59%, т. пл. 133° (из CH_3OH). Аналогично получают **VIIв**, выход 55%, т. пл. 175° (из воды) и **VIIд**, выход 65%, т. пл. 130° (из воды). Нагревают смесь 2 *г* **V** с 2 *г* Cu-порошка и отгоняют **VIIа**, выход 86%, т. кип. 153°/12 *мм*, т. пл. 57—58° (из лигр.). Аналогично получают **VIIб**, выход 61—85%, т. кип. 155°/14 *мм*, т. пл. 82—83° (из лигр.). Смесь 0,96 моля $(CH_3)_2SO_3$, 0,86 моля $CH_3COCH_2COOCH_3$, 115 *мл* CH_3OH и 4 *г* $FeCl_3$ нагревают 6 час. при ~100°, отгоняют CH_3OH, остаток разбавляют 500 *мл* эфира, эфир. р-р промывают 2 н. NaOH и получают метиловый эфир β-метоксикротоновой к-ты (**VIII**), выход 58%, т. кип. 175—177°. К 0,6 *г-атома* К в 150 *мл* абс. эфира прибавляют по каплям 1,8 моля абс. спирта, по охлаждении добавляют 0,3 моля $(COOC_2H_5)_2$ и через 15 мин.— по каплям р-р 0,3 моля **VIII** в 150 *мл* абс. эфира. Через 3 дня отфильтровывают метиловый эфир К-оксалил-(β-метокси)-кротоновой к-ты (**IX**), выход 88—93%. Кипятят 3 часа 60 *г* **IX** в 1 *л* 96%-ного CH_3OH, отгоняют CH_3OH до остаточного объема 200 *мл*, по охлаждении фильтруют, осадок растворяют в воде, подкисляют 50%-ной H_2SO_4 и получают **VI**, выход 55—61°, т. пл. 206° (разл., из CH_3OH). Кипятят 0,5 часа р-р 0,02 моля **V** в 10 *мл* лед. CH_3COOH с 3 *мл* 48%-ной HBr, добавляют еще 3 *мл* 48%-ной HBr, кипятят еще 1,5 часа и по охлаждении получают **VIIе**, выход 80%, т. разл. 295° (из воды). Аналогично **VIIе** получают из **VI**, выход 84,5%. Насыщают смесь 2 *г* **X** в 30 *мл* абс. CH_3OHHCl-газом, через 2 часа в вакууме отгоняют CH_3OH, остаток смешивают с эфиром, встряхивают с р-ром $NaHCO_3$ и подкислением водн. слоя получают метиловый эфир **VIIж**, выход 64%, т. пл. 216,5° (разл. из воды). Аналогично получают **VIIз**, выход 70%, т. пл. 165°. Смешивают 100 *мг* **VIIж** в 25 *мл* эфира с эфир. р-ром CH_2N_2 и через 2 часа отделяют **VIIв**, выход 100 *мг*. Аналогично получению **II** гидрированием 15,6 *г* **VIIв** в 100 *мл* 2 н. NaOH (16 час.) получают 2,4-диоксотетрагидропиранкарбоновую-6 к-ту (**X**), выход 9 *г*, т. пл. 201° (из лед. CH_3COOH), а подобно получению **VIIа**, из 500 *мг* **X** с 1 *г* Cu-порошка получают β-ацетилакриловую к-ту, выход 370 *мг*, т. пл. 125° (из воды), семикарбазон, т. пл. 218°; *п*-нитрофенилгидразон, т. пл. 216°, метиловый эфир, т. пл. 59—60°. Смешивают 1 *г* **X** в 10 *мл* эфира с эфир. р-ром CH_2N_2, через 3 дня удаляют избыток CH_2N_2 и получают метиловый эфир 4-метокси-5,6-дигидропирон-2-карбоновой-6 к-ты, выход 46,5%, т. пл. 122° (разл., из лигр.). Р. Ж.

11299. О симметричных флавилоцианинах. Вицингер, Тобель (Über symmetrische Flavylocyanine. Wizinger R., Tobel H. v.), Helv. chim. acta, 1957, **40**, № 5, 1305—1310 (нем.)

При конденсации 2 молей перхлората (ПХ) флавилия (**I**) с малоновой (**IIа**), глутаконовой (**IIб**), пиперилендикарбоновой (**IIв**) или гептатриендикарбоновой (**IIг**) к-тами в CH_3COOH в присутствии CH_3COONa, сопровождающейся декарбоксилированием и дегидрированием продуктов, образуются соответственно перхлораты (*бис*-4-флавилий-монометин-(**IIIа**), -триметин-(**IIIб**), -пентаметин-(**IIIв**) и -гептаметин-1-(**IIIг**)-цианинов; механизм р-ции, по-видимому, не отличается от обычного механизма образования цианиновых красителей. Улучшен способ получения **I**. Строение **IIIа** подтверждено синтезом из **I** и ПХ 4-метилфлавилия (**IV**), или из **I** и флавона; строение **IIIб** — из **IV** и этилового эфира ортомуравьиной к-ты. 10 *г* 2-оксихалкона, 0,1 *мл* 80%-ной HCOOH, 50 *мл* конц. HCl и 30 *мл* 70%-ной $HClO_4$ нагревают при 65—70° и получают **I**, выход 13,4 *г*, т. пл. 174—175° (из CH_3COOH); или к смеси 36,6 *г* салицилового альдегида, 36 *г* ацетофенона, 120 *мл* CH_3COOH и 25 *мл* 70%-ной $HClO_4$ приливают (2 часа, < 40°) 120 *г* $(CH_3CO)_2O$, размешивают 1 час при 40° и на следующий день отделяют **I**, выход ~75%. К р-ру CH_3MgJ (из 1 *г* Mg и 5,8 *г* CH_3J) добавляют 4,5 *г* флавона в 0,1 *л* эфира, кипятят 30 мин., отгоняют эфир, приливают холодный 20%-ный р-р $HClO_4$ и отделяют **IV**, выход 3,2 *г*, т. пл. 197—199° (из CH_3COOH). 0,02 моля **I**, 1,04 *г* **IIа**, 1,5 *г* CH_3COONa и 0.1 *л* CH_3COOH кипятят 15 мин. и получают **IIIа**, т. пл. 250—254° (из CH_3COOH). Аналогично из **IIб — г** получают **IIIб**, т. пл. 312° (разл.; из CH_3COOH), **IIIв**, т. пл. 285° (разл., из CH_3COOH), и **IIIг**, т. пл. 197—200° (из CH_3COOH). Л. Шуйкина

11300. Химия 4-оксикумарина. Менцер, Версье (Zur Chemie der 4-Hydroxy-cumarine. Mentzer C., Vercier P.), Montsh. Chem., 1957, **88**, № 2, 264—268 (нем.)

Взаимодействием фенолов с $RCH(COOC_2H_5)_2$ (**I**) получен ряд 3-замещ. 4-оксикумаринов (**IIа — з**). Приведены УФ-спектры синтезированных в-в. Обсуждается механизм р-ции. Нагревают 1 моль фенола (**III**) и 1 моль **I** ($R = C_6H_5$) 75 мин. при 230—290° и 140 мин. при 300—355°, удаляя выделяющийся спирт, и получают **IIа**, выход 90%, т. пл. 237°; ацетат (А), т. пл. 183°. Аналогично из производных **III** и **I** (3 часа, 300—370°) получены следующие **II** (указаны **II**, выход в %, т. пл. в °С, А, т. пл. в °С): **IIб**, 82, 225, 155; **IIв**, 78, 228, 167; **IIг**, 78, 223, 138; **IIж**, 67, 231, 154, а из производных резорцина и **I** следующие **II** (обозначения те же): **IIд**, 77, 285, 210; **IIе**, 72, 207, 168; **IIз**, 77, 302, 155. Кроме

II, Неуказанные R = H, **а** $R = C_6H_5$; **б** $R = C_6H_5$, $R'' = CH_3$; **в** $R = C_6H_5$, $R''' = CH_3$; **г** $R = C_6H_5$, $R' = OCH_3$; **д** $R = C_6H_5$, $R'' = OH$; **е** $R = C_6H_5$, $R'' = OCH_3$; **ж** $R = CH_3$; **з** $R = CH_3$, $R'' = OH$.

того, р-цией между α-нафтолом и **I** (R = α-нафтил) получен 3-α-нафтил-4-оксил-7,8-бензокумарин, выход 68%, т. пл. 248°. Р. Журин

11301. Новый метод синтеза 3-аралкил-4-оксикумаринов. Шрёдер, Тайтус, Линк (A new synthetic approach to some 3-aralkyl-4-hydroxycoumarins. Schroeder Collin H., Titus Edward D., Link Karl Paul), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 12, 3291—3292 (англ.)

3-аралкил-4-оксикумарины получены прямым алкилированием 4-оксикумарина сплавлением с аралкилгалогенидами при т-ре 130—180° без каких-либо промежуточных продуктов; перечисляются R, R′, выход в %, т. пл. в °С: C_6H_5, H, 53, 197—200; *о*-$CH_3C_6H_4$, H, 95, 202—206; *о*-ClC_6H_4, H, 28, 299—232; $C_6H_5CH_2$, H, 82, 195—198; C_6H_5, CH_3, 97, 202; C_6H_5, C_2H_5, 98, 175—177; C_6H_5, *н*-C_3H_7, 95, 191—194; C_6H_5, *н*-C_4H_9, 97, 179—180; C_6H_5, *н*-C_5H_{11}, 96, 148—149; C_6H_5, C_6H_5, 99, 177—178. А. Сергеев

11302. О реакции Пехмана. Превращение β-арилоксикротоновых кислот в 4-метилкумарины или в 2-метилхромоны. Данн, Иллинг (Über den Verlauf der Pechmann-Reaktion. Die Umsetzung von β-Aryloxycrotonsäuren zu 4-Methyl-cumarinen oder zu 2-Methylchromonen. Dann Otto, Illing Gerhard), Liebigs Ann. Chem., 1957, **605**, № 1—3, 158—167 (нем.)

β-Арилоксикротоновые к-ты RR′C=CHCOOH (**Iа—ж**, где **а** $R = м\text{-}CH_3OC_6H_4O$, $R' = CH_3$; **б** $R = м\text{-}CH_3C_6H_4O$, $R' = CH_3$; **в** $R = п\text{-}CH_3C_6H_4O$, $R' = CH_3$; **г** $R = C_6H_5O$, $R' = CH_3$; **д** $R = м\text{-}CH_3OC_6H_4O$, $R' = C_6H_5$; **е** $R = м\text{-}CH_3C_6H_4O$, $R' = C_6H_5$; **ж** $R = м\text{-}CH_3OC_6H_4O$, $R' = H$) и их метиловые эфиры (МЭ) (за исключением **Iг** и **Iж**) конденсируются с фенолами в присутствии кислых концентрирующих агентов с образованием либо производных кумарина (**II**), либо хромона. Обсуждается механизм р-ции. К р-ру 0,1 моля *м*-$CH_3OC_6H_4OH$ (**III**) в 0,5 *л* сухого ацетона прибавляют 0,75 моля K_2CO_3 и по каплям 0,1 моля МЭ *транс*-β-хлоркротоно-

ной к-ты; кипятят 8—12 час, фильтруют смесь горячей и из фильтрата получают МЭ **Ia**, выход 77%, т. кип. 154°/2 *мм*, $n^{19}D$ 1,5310. Аналогично получены (указаны исходный фенол, полученный **I**, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, т. пл. в °C): *м*-$CH_3C_6H_4OH$, **Iб**, 73, 129—120/1,2—0,4, 33—34, $n^{19}D$ 1,5240; *п*-$CH_3C_6H_4OH$, **Iв**, 68, 133/1, $n^{21}D$ 1,5230; C_6H_5OH, **Iг**, 86, 102/0,3, →, $n^{20}D$ 1,5238. К р-ру 0,1 *г-атома* Na в 0,2 моля **III** прибавляют 0,1 моля МЭ фенилпропиоловой к-ты, нагревают 10 мин., по охлаждении растворяют в ацетоне, добавляют (0°) 2 н. H_2SO_4, экстрагируют эфиром, хроматографируют на Al_2O_3 и получают МЭ **Iд**, выход 74%, т. кип. 220°/15 *мм*, $n^{21}D$ 1,5892. К р-ру 0,1 *г-атом* Na в 0,16 моля **III** прибавляют 100 *мл* бензола, кипятят, к охлажденной смеси прибавляют по каплям 0,1 моля МЭ пропиоловой к-ты, кипятят 1 час, по охлаждении подкисляют 2 н. H_2SO_4, органич. слой разбавляют эфиром, экстрагируют 100 *мл* 1 н. NaOH, и из эфирного слоя получают МЭ **Iж**, т. кип. 148—152°/2 *мм*, $n^{21}D$ 1,5455. Встряхивают 2 дня р-р 11,1 *г* МЭ **Ia** в 11 *мл* спирта с 22 *мл* 50%-ным NaOH, по охлаждении подкисляют HCl и получают **Ia**, выход 79%, т. пл. 120° (из водн. CH_3OH). Аналогично получена **Iг**, т. пл. 149° (из сп.), и **Iж**, т. пл. 100° (разл., из водн. CH_3OH). К 2,2 *г* МЭ **Ia** при 0° прибавляют 4,5 *мл* 80%-ной H_2SO_4, через 2,5 дня (~ 20°), выливают на лед и отделяют 4-метил-7-метокси-II (**IV**), выход 77%, т. пл. 156—157° (из водн. CH_3OH). При проведении р-ции в H_3PO_4 выход **IV** 71%, а в HF — 11%. Аналогично получены следующие II (указаны исходные I (или их МЭ), продолжительность р-ции, заменители в полученном II, выход %, т. пл. °C): **Ia** 3 дня, **IV**, 69, —; МЭ **Iб**, 15 дней, 4,7-диметил-, 68, 129—130 (из сп.); МЭ **Iв**, —, 4,6-диметил-, 34, 149 (из водн. CH_3OH); МЭ **Iд**, —, 4-фенил-7-метокси-, 56, 109—110 (из CH_3OH); МЭ **Ie**, 24 часа, 32, 96 (из водн. сп.). К 0,005 моля **Ia** в 10 *мл* CH_3COCl прибавляют 5 капель конц. H_2SO_4, кипятят и отгоняют за 15 мин. 8 *мл* CH_3COCl, затем 2 *мл* CH_3COCl отгоняют в вакууме. Остаток при 0° смешивают с 5 *мл* конц. H_2SO_4, через 15 мин. выливают в 30 *мл* воды (~ 0°) и отделяют 2-метил-7-метоксихромон, выход 24% т. пл. 112—113° (из воды). Из МЭ **Ia** в этих условиях получают **IV**.

Р. Журин

11303. **Сопоставление разных методов синтеза дигидрофлаванолов и их стереохимия. Кулкарни, Джоши** (Co-ordination between different methods of synthesis of dihydroflavanols and their stereochemistry. Kulkarni A. B., Joshi C. G.), J. Indian Chem. Soc., 1957, 34, № 3, 217—227 (англ.)

Пользуясь различными путями синтеза, авторы получили два стереоизомерных 6-метил-4′-метокси-3-бромфлаванона (**Ia**), имевших т. пл. 138° и 152°. Попытка превратить их в изомерные дигидрофлаванолы не удалась, так как при замене Br на OH одновременно идет дегидратация и оба изомера дают один и тот же флавон (**IIa**). Применив ряд методов синтеза дигидрофлаванолов, авторы во всех случаях получали одинаковые продукты, стереохимия которых, по-видимому, отвечает правилу, что более объемистые заместители (фенил у C_2, OH у C_3) стоят в экваториальном положении, что дает большую термодинамич. устойчивость. По описанному методу (Auwers, Anschütz. Ber., 1921, 54, 1543) получен 2′-ацетокси-5′-метил-4-метоксидибромхалкон (дибромид **IIIa**). 1 *г* дибромида **IIIa** кипятили 10 мин. с 10 *мл* 60%-ного водн. ацетона, затем с 10 *мл* 10%-ного водн. р-ра Na_2CO_3, получено 0,4 *г* 6-метил-4′-метоксидигидрофлаванола (**IVa**), т. пл. 160°. Аналогично из 50 *г* 2′-окси-4,4′-диметоксихалкона (получение см. Kostanecki и сотр., Ber., 1899, 32, 322) через **IIIв** (без выделения) получено 200 *мг* **IVв** (т. пл. 133°). Аналогично 2′-окси-3′,4′,3,4-тетраметоксихалкон превращен в **IIIб** (т. пл. 125°), последний через дибромид (получен бромированием в CCl_4) превращен в **IVб** (т. пл. 166°) и затем в **Vб** (т. пл. 113—116°). При ацетилировании $(CH_3CO)_2O$ в пиридине **IVa** дает **Va**, т. пл. 133°, который получен также из **VIa** кипячением с $(CH_3COO)_4Pb$ в лед. CH_3COOH. Аналогично из **IVв** и из **VIв** (Kostanecki, Juppen, Ber. dtsch. chem. Ges., 1904, 37, 4161) получен **Vв**, т. пл. 140—142°; из фильтрата его получения из **VIв** выделено немного **IIв**. Аналогично из **IIIг** (получение см. Oyamada, Liebigs. Ann. Chem., 1939, 538, 441) получен **IVг**, т. пл. 143°, а из **IVг** получен **Vг**, т. пл. 145°. 0,8 *г* **VIб** растворены в 40 *мл* смеси $CCl_4 : CHCl_3 = 1 : 1$, добавлено эквимолярное кол-во N-бромсукцинимида, после 30-минутного кипячения на свету осадок отфильтрован (т. пл. 175°, выход 0,2 *г*), растворен в 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$ с 0,2 *г* CH_3COOAg, кипятился 2 часа при 100° и 1 час при 145—155°, получено 50 *мг* **IIб**, т. пл. 199—200°. Смесь 0,35 *г* **IVa**,

I, II, IV–VII III

I X = Br; **II** X = H, Δ^2; **IV** X = OH; **V** X = $OOCCH_3$; **VI** X = H; **VII** X = OH, Δ^2; **а** $R^1 = CH_3$; $R^2 = R^3 = R^4 = H$; **б** $R^1 = H$, $R^2 = R^3 = R^4 = OCH_3$; **в** $R^1 = OCH_3$, $R^2 = R^3 = R^4 = H$; **г** $R^1 = R^3 = H$, $R^2 = R^4 = OCH_3$

140 *мл* спирта, 35 *мл* 4 н. H_2SO_4 при 24-часовом кипячении в токе O_2 дает 0,22 *г* **VIIa**, т. пл. 192°. Аналогично **IVб** дает **VIIб**, т. пл. 221°. Из 0,47 *г* дибромида **IIIa** в 2 *мл* 85%-ной CH_3COOH через ~ 12 час. водой осажден **Ia**, выход 0,25 *г*, т. пл. 138°. Бромирование 1,08 *г* **VIa** (2 *мл* CH_3COOH, 2,6 *мл* 25%-ного р-ра Br_2 в CH_3COOH, кипячение) дает 1 *г* изомера **Ia**, имеющего т. пл. 152°. Спирт. р-ры обоих изомеров **Ia** при 5-минутной обработке 10 н. NaOH или 4-часовом кипячении с CH_3COOK или CH_3COOAg дают **IIa**, т. пл. 170°. Все в-ва выделялись выливанием реакционной смеси в воду, очищались перекристаллизацией из спирта.

В. Потапов

11304. **Синтез 5′-нитро-2′-оксихалконов и родственных им соединений. Кристиан, Амин** (Synthese von 5′-Nitro-2′-hydroxychalkonen und verwandten Verbindungen. Christian C. M., Amin G. C.), Chem. Ber., 1957, 90, № 7, 1287—1289 (нем.)

5′-нитро-2′-оксихалкон (**I**) синтезирован р-цией 1 *г* 5-нитро-2-оксиацетофенона (**II**) и 0,6 *г* C_6H_5CHO в 20 *мл* спирта при взбалтывании с 20 *мл* 40%-ного KOH, т. пл. 190° (из этилацетата); бензоат, т. пл. 142° (из сп.). Аналогично получены: а) из **II** и *п*-$CH_3OC_6H_4$-CHO — 5′-нитро-2′окси-4-метоксихалкон (**III**), т. пл. 174° (из этилацетата); ацетат, т. пл. 105° (из лед. CH_3COOH); б) из **II** и пиперональ — 5′-нитро-2′-окси-3,4-метилендиоксихалкон (**IV**), т. пл. 197° (из лед. CH_3COOH); ацетат, т. пл. 135° (из сп.). Циклизацией 0,5 *г* **I**, **III** или **IV** при действии 15 *мл* 10%-ной HCl в спирт. р-ре (~ 80°, 45 час.) синтезированы соответствующие флаваноны (перечисляются в-во, исходный халкон, т. пл. в °C): 6-нитрофлаванон, **I**, 125 (из сп.); 6-нитро-4′-метоксифлаванон, **III**, 160 (из сп.); 6-нитро-3′,4′-метилендиоксифлаванон, **IV**, 165 (из сп.). Флавоны получены взаимодействием 0,5 *г* соответствующего халкона с 0,5 *г* SeO_2 в 20 *мл* сухого *изо*-$C_5H_{11}OH$ (150—160°, 15 час.) (перечисляются в-во, исходный халкон, т. пл. в °C): 6 нитрофлавон, **I**, 193 (из эф.); 6-нитро-4′-метоксифлавон, **III**, 201 (из петр. эф.); 6-нитро-3′,4-метилендиоксифлавон, **IV**, 135 (из бал.-петр. эф.). Окислением 0,3 *г* **I**, **III** или **IV** в 20 *мл* спирта и 20 *мл* 5%-ного NaOH в 5 *мл* 17%-ной H_2O_2 (0°, 3 часа; ~ 20°, ~ 12 час.) получены замещ. флавонолы (перечисляются в-во, исходный халкон, т. пл. в °C): 6-нитрофлавонол, **I**, 265 (из лед. CH_3COOH); 6-нитро-4′-метоксифлавонол, **III**, 226 (из

лед. CH_3COOH); 6-нитро-3',4'-метилендиоксифлавонол, IV, 279 (из лед. CH_3COOH). А. Сергеев

11305. 5,4'-диокси-8-метилизофлавон и замечания о лотофлавине. Уолли (5:4'-dihydroxy-8-methylisoflavone, and a note on lotoflavin. Whalley W. B.), J. Chem. Soc., 1957, Apr., 1833—1837 (англ.)

Синтезирован 5,4'-диокси-8-метилизофлавон (I) и показана его неидентичность с татоином, выделенным из соевых бобов (Окапо, Верри, J. Agric. Chem. Soc. Japan, 1939, 15, 645). Этерификацией 2,4-диокси-5-метилбензойной к-ты (II) получен метиловый эфир (МЭ) II, который с *п*-метоксифенилацетилхлоридом (III) дает 2,6-диокси- 4'-метокси- 5-карбометокси- 3-метилдезоксибензоин (IVa). Гидролизом и декарбоксилированием последнего получен 2,6-диокси-4'-метокси-3-метилдезоксибензоин (IVб), метилированный в 2-окси-6,4'-диметокси-3-метилдезоксибензоин (IVв), а циклизацией IVв с последующим деметилированием — I. Строение I доказано расщеплением его диметилпроизводного до 2-окси-4-метокситолуола (V). В ходе работы синтезированы: из МЭ 2,4-диоксибензойной к-ты (VI) и III 5-карбокси-2,4-диокси-4'-метоксидезоксибензоин (VIIa), метилированный в 2,4,4'-триметокси-5-карбометоксидезоксибензоин (VIIб), а декарбоксилированием VIIa — 2,4-диокси-4'-метоксидезоксибензоин (VIIв). Восстановлением 2,4-диоксибензальдегида (VIII) получен 4-метилрезорцин (IX), который с 4-метоксибензилцианидом (X) дает 2,4-диокси-4'-метокси-5-метилдезоксибензоин (VIIг). Взаимодействием 2,4-диокси-6,4'-диметокси-3-метилдезоксибензоина (VIIд) с $C_6H_5CH_2Br$ (XI) получено 4-бензилоксипроизводное (VIIe), циклизацией VIIe — 7-бензилокси-2-окси-5,4'-диметокси-8-метилизофлаванон (XII), дегидратацией XII — 7-бензилокси-5,4'-диметокси-8-метилизофлавон (XIII), а каталитич. дебензилированием XIII — его 7-оксипроизводное (XIV). При восстановлении *п*-толуолсульфоната (TC) XIV получены 7-окси-5,4'-диметокси-8-метилизофлаванон (XV) и его 7-TC (XVI). Деметилированием 5,7,2',4'-тетраметоксиизофлавона (XVII) получен 5,7,2',4'-тетраоксиизофлавон (XVIII) и показана его неидентичность с лотофлавином. Метилированием XVIII получено 7,2',4'-триметоксипроизводное XVIII (XIX). Кипятят 60 час. р-р 25 *г* II, 150 *мл* CH_3OH и 15 *мл* H_2SO_4, отгоняют CH_3OH, остаток разбавляют 100 *мл* воды и получают МЭ II, выход 15 *г*, т. пл. 108° (из водн. CH_3OH). К р-ру 4,5 *г* МЭ II в 40 *мл* $C_6H_5NO_2$ при 5° прибавляют 10 *г* $AlCl_3$ и р-р III (из 5 *г* к-ты) в 25 *мл* $C_6H_5NO_2$, через 12 дней (30°) обычным способом выделяют IVa, выход 2,1 *г*, т. пл. 116° (из CH_3OH). Кипятят 1,5 часа р-р 6,5 *г* IVa в 50 *мл* спирта и 7 *г* KOH в 50 *мл* воды и получают IVб, выход 4,5 *г*, т. пл. 164° (из CH_3OH). Кипятят 1 час 2,8 *г* IVб с 1,5 *г* $(CH_3)_2SO_4$ и K_2CO_3 в ацетоне, экстрагируют эфиром и получают IVв, выход 2,1 *г*. Размешивают 24 часа при 0° 2,1 *г* IV в с 25 *мл* $HCOOC_2H_5$ и 2 *г* Na, полученное масло кипятят 5 мин. с 15 *мл* CH_3COOH и хроматографированием в C_6H_6 на Al_2O_3 получают 5,4'-диметокси-8-метилизофлавон (XX), выход 1,1 *г*, т. пл. 137° (из водн. CH_3OH). Кипятят 20 мин. 0,4 *г* XX в 5 *мл* HJ (*d* 1,7) и CH_3COOH (из 2 *мл* $(CH_3CO)_2O$) и получают I, выход 0,3 *г*, т. пл. 180° (из водн. CH_3COOH); диацетат, т. пл. 175° (из CH_3OH). Нагревают 40 мин. при 240° смесь 0,4 *г* XX, 2 *г* KOH, 2 *мл* воды и 3 *мл* CH_3OH, по охлаждении выливают в 25 *мл* воды, подкисляют и получают V, выход 50 *мг*, т. кип. 160°/0,5 *мм*. К 20 *г* $AlCl_3$ и 12 *г* МЭ VI в 80 *мл* $C_6H_5NO_2$ при 0° прибавляют 10 *г* III в 25 *мл* $C_6H_5NO_2$, через 48 час. выливают на лед, отгоняют $C_6H_5NO_2$ с водяным паром, остаток растворяют в 400 *мл* 4 н. KOH, кипятят 0,5 часа и получают VIIa, выход 8,5 *г*, т. пл. 200° (из водн. CH_3OH). Кипятят 4 часа VIIa в ацетоне с K_2CO_3 и $(CH_3)_2SO_4$ и получают VIIб, выход колич., т. пл. 157° (из CH_3OH). Кипятят 5 мин. 2 *г* VIIa в 15 *мл* хинолина с 0,5 *г* Cu и получают VIIв, выход 0,45 *г*, т. пл. 158° (из бзл.). Размешивают 1 час 40 *г* VIII в 200 *мл* воды и 200 *мл* конц. HCl с 200 *г* амальгамы Zn, добавляют 50 *мл* HCl, размешивают еще 1 час, р-р декантируют, экстрагируют эфиром и получают IX, выход 19—20 *г*, т. пл. 99—100°. Конденсацией по Гёшу 5 *г* IX и 7 *г* X в 125 *мл* эфира с 4 *г* $ZnCl_2$ в течение 3 дней получают VIIг, выход 4 *г*, т. пл. 154° (из петр. эф.). Кипятят 3 часа 8 *г* VIIд с 5 *г* XI и 20 *г* K_2CO_3 в 250 *мл* ацетона и получают VIIe, выход 8 *г*, т. пл. 118° (из CH_3OH). Размешивают 7,5 *г* VIIe, 3 *г* Na и 50 *мл* $HCOOC_2H_5$ и получают XII, выход 6,5 *г*, т. пл. 127° (разл.; из CH_3OH). Кипятят 5 мин. XII в CH_3COOH и получают XIII, выход колич., т. пл. 168° (из CH_3OH). Каталитич. дебензилированием 3 *г* XIII в 100 *мл* CH_3COOH над Pd/C получают XIV, выход колич.; TC, т. пл. 212° (из ацетона). В смесь 1 *г* TC XIV, 2 *л* CH_3OH и 5 *г* скелетного Ni пропускают 1 час H_2 и дробной кристаллизацией получают XV, выход 0,1 *г*, т. пл. 260° (из сп.), и XVI, выход 0,1 *г*, т. пл. 149° (из сп.). Нагревают 4 часа при ~100° р-р 3,7 *г* XVII в 100 *мл* C_6H_6 с 10 *г* $AlCl_3$ и получают XVIII, выход 2,5 *г*, т. пл. 272° (из водн. CH_3OH). Кипятят 0,5 часа XVIII с $(CH_3)_2SO_4$ и K_2CO_3 в ацетоне и получают XIX, выход ~100%, т. пл. 154° (из CH_3OH); ацетат, т. пл. 204° (из CH_3OH). 20 *г* 4,6-дигидроизофталевой к-ты (XXI), 300 *мл* CH_3OH и 25 *мл* H_2SO_4 кипятят 100 час. и получают МЭ XXI, выход 17 *г*, т. пл. 146° (из CH_3OH). Р. Журин

Неуказанные R = H; IV R^2 = CH_3; а R = OH, R' = $COOCH_3$; б R = OH, в R = OCH_3; VIIa R' = COOH, R^2 = OH; б R^1 = $COOCH_3$, R^2 = OCH_3, R^4 = CH_3, в R^2 = OH; г R^1 = CH_3, R^2 = OH; д R = OCH_3, R^2 = OH, R^3 = CH_3; е R = OCH_3, R^2 = $OCH_2C_6H_5$, R^3 = CH_3

11306. α-Оксиалкилиденлактонная перегруппировка. IV. Синтез эфиров 4,5-дигидротиофенкарбоновых-3 кислот. Корте, Лёмер (α-Hydroxyalkyliden-lacton-Umlagerung, IV. Die Synthese von 4.5-Dihydrothiophen-carbansäure-(3)-estern. Korte Friedhelm, Löhmer Karl Heinz), Chem. Ber., 1957, 90, № 7, 1290—1295 (нем.)

α-Оксиметилен-(Ia), α-ацетил-(Iб) и α-этоксалил (Iв)-γ-тиабутиролактоны при нагревании с CH_3OH-HCl превращаются в метиловые эфиры 4,5-дигидро-(IIa) и 2-метил-4,5-дигидро-(IIб)-тиофенкарбоновых-3 к-т и диметиловый эфир 4,5-дигидротиофендикарбоновой-4,3 к-ты (IIв), легко гидролизуемые щелочью в соответствующие к-ты (IIIa—в), которые не декарбоксилируются, в отличие от соответствующих производных дигидрофурана (см. сообщение III, РЖХим, 1956, 54436), и не присоединяют CH_3OH по двойной связи. IIIб окислена H_2O_2 в 2-метил-3-карбокси-4,5-дигидротиофенсульфон (IV), а мононадфталевой к-той (V) — в соответствующий сульфоксид (VI). Ia—в синтезированы взаимодействием γ-тиабутиролактона (VII) с $HCOOC_2H_5$, $CH_3COOC_2H_5$ или $(COOC_2H_5)_2$ (VIII) в присутствии диизопропиламинмагнийбромида; из δ-тиавалеролактона и VIII в этих условиях образуется бисдиизопропиламид щавелевой к-ты, выход 54%, т. пл. 105° (из ацетона). Iв может быть получен также конденсацией VII и VIII в присутствии Na. Действием C_2H_5ONa Ia превращен в этиловый эфир (IX) γ-меркаптомасляной к-ты (X). VII синтезирован циклизацией X, полученной гидролизом продукта присоединения тиоуксусной к-ты (XI) к винилуксусной к-те (XII). К 280 *г* XII приливают по каплям (1 час, 40—45°) 290 *г* XI, на следующий день продукт перегоняют, фракцию, т. кип. 138—139°/3 *мм*, оставляют на 12 час. с р-ром 336 *г* NaOH в 2,8 *л* воды, приливают 1680 *г* 50%-ной H_2SO_4 и извлекают эфиром X, выход 270 *г*, т. кип. 102°/2,5 *мм*, кото-

рую перегоняют и получают VII, выход 163 *г*, т. кип. 55—56°/3 *мм*. К 0,52 моля C_2H_5MgBr в 180 *мл* эфира приливают по каплям при 35° 0,52 моля диизопропиламина в 0,1 *л* эфира, затем смесь 0,5 моля VII и 0,8 моля $HCOOC_2H_5$ в 150 *мл* эфира размешивают ~16 час., подкисляют 0,3 *л* конц. HCl со льдом и из органич. слоя перегоняют Iа, выход 17%, т. пл. 72—74° (из эф.). Аналогично получают Iб, выход 28%, т. кип. 60—61°/0,05 *мм*. Взвесь 11 *г* Na в 0,2 *л* эфира размешивают 2 часа с 3—5 *мл* спирта, приливают по каплям смесь 0,5 моля VII и 0,5 моля VIII в 0,1 *л* эфира, оставляют на 12 час при —5°, продукт отделяют, разлагают 250 *мл* 2 н. HCl с 0,5 *л* ледяной воды и извлекают эфиром Iв, выход 48%, т. кип. 111—113°/0,05 *мм*. 11 *г* Iа и 150 *мл* 4%-ной HCl в CH_3OH кипятят 48 час., отгоняют р-ритель, остаток растворяют в 150 *мл* эфира, перегоняют и получают IIа, выход 84%, т. кип. 43—46°/0,5 *мм*. Аналогично получают IIб, выход 73%, т. кип. 52—54°/0,5 *мм*, и IIв, выход 86%, т. кип. 96—98°/0,05 *мм*. IIа—в встряхивают с водн. или метанольным р-рами NaOH и выделяют (указано в-во, выход в % и т. пл. в °C): IIIа, 91, 159—160 (из бзл.); IIIб, 95, 138, или IIIв, 73, 199 (разл., из бзл.-CH_3OH-петр. эф.). 5 *г* IIIб 50 *мл* CH_3COOH и 30 *мл* H_2O_2 кипятят 1 час, добавляют 20 *мл* H_2O_2, кипятят 3 часа, на следующий день отгоняют при 12 *мм* р-ритель и получают IV, выход 90%, т. пл. 151° (из ацетона). К 4 *г* IIIб в 250 *мл* эфира приливают при —25° 58,5 *мл* 0,96 н. эфирного р-ра V, оставляют на 12 час. в холодильнике, фильтруют, отгоняют эфир и из остатка извлекают $CHCl_3$ VI, выход 95%, т. пл. 165° (из ацетона-эф.). К 5,7 *г* Na в 0,1 *л* эфира приливают по каплям 11,5 *г* спирта, 0,25 моля VII оставляют на 12 час., осадок разлагают эфирным р-ром HCl и получают IX, выход 12 *г*, т. кип. 31—32°/0,08 *мм*. Д. Витковский

11307. **Производные тионафтена. II. Производные тионафтена, образующиеся при циклизации ацетониларилсульфидов и арилфенацилсульфидов.** Банфилд, Дейвис, Гамбл, Мидлтон (Derivatives of thionaphthen. Part 2. Thionaphthen derivatives formed by cyclisation of acetonyl aryl sulphides and aryl phenacyl sulphides. Banfield J. E., Davies W., Gamble N. W., Middleton S.), J. Chem. Soc., 1956, Dec., 4791—4799 (англ.)

Ацетониларилсульфиды, $RSCH_2COCH_3$ (I) при нагревании с P_2O_5 или $ZnCl_2$ циклизуются в замещ. 3-метилтионафтены (II). Из I [R = C_6H_5 (Iа), *о*-$CH_3C_6H_4$ (Iб), *м*-$CH_3C_6H_4$ (Iв), *п*-$CH_3C_6H_4$ (Iг), α-$C_{10}H_7$ (Iд), β-$C_{10}H_7$ (Iе) или 3,4-$(CH_3O)_2C_6H_3$ (Iж)] получены соответственно 3-метил-(IIа), 3,7-диметил-(IIб), 3,6-диметил-(IIв), 3,5-диметил-(IIг), 3-метил-6,7-бензо-(IIд), 3-метил-4,5-бензо-(IIе) и 3-метил-5,6-диметокси-(IIж)-тионафтены; *п*-метокси-(Iз) и *п*-ацетамидо-(Iи)-ацетонилсульфиды не циклизуются в аналогичных условиях. Фенациларилсульфиды $RSCH_2COC_6H_5R'$ (III) при циклизации H_2SO_4, $ZnCl_2$ или полифосфорной к-той (IV) претерпевают перегруппировку и превращаются в 2-арилтионафтены (V); из III [R = C_6H_5, R' = H (IIIа); R = *м*-$CH_3C_6H_4$, R' = H (IIIб); R = *п*-$CH_3C_6H_4$, R' = H (IIIв); R = *м*-$CH_3OC_6H_4$, R' = H (IIIг); R = α-$C_{10}H_7$, R' = H (IIIд); или R = 3,4-$(CH_3O)_2C_6H_3$, R' = H (IIIе)] этим путем получены 2-фенилтионафтен (Vа) и 6-метил-(Vб), 5-метил-(Vв), 6-метокси-(Vг), 6,7-бензо-(Vд) 5,6-диметокси-(Vе)-2-фенилтионафтены; а из III [R = C_6H_5, R' = 4-CH_3O (IIIж); R = 3,4-$(CH_3O)_2C_6H_3$, R' = 4-CH_3O (IIIз), R = α-$C_{10}H_7$, R' = 4-CH_3O (IIIи) или R = β-$C_{10}H_7$, R' = 4-CH_3O (IIIк)] — 2-*п*-метоксифенилтионафтен (Vж) и 5,6-диметокси-(Vз), 6,7-бензо-(Vи) 4,5-бензо-(Vк)-2-*п*-метоксифенилтионафтены, причем в реакционной смеси не удалось обнаружить соответствующих II или продуктов их деградации. Строение V доказано на примерах Vа—г, десульфированием над скелетным Ni соответственно в дибензил (окисленный в C_6H_5COOH), 4-метилдибензил, 1-фенил-2-*м*-толилэтан (окисленные в терефталевую и изофталевую к-ты и C_6H_5COOH) и 4'-метоксидибензил, т. пл. 58—60° (из сп.); кроме того, строение Vа подтверждено синтезом из C_6H_5F и 2-тионафтенил-Li (VI) строение Vв — сравнением с 5-метил-3-фенилтионафтеном, т. кип. 155—157°/0,4 *мм*, синтезированным декарбоксилированием 5-метил-3-фенилтионафтенкарбоновой-2 к-ты и десульфурированным *м*-бензоилбензойную к-ту, т. пл. 162°. Vг и полученный его деметилированием или циклизацией *м*-оксифенилфенацилсульфида 6-окси-2-фенилтионафтен описаны ранее (см. Fries и др., Annaleu, 1937, 527, 110) как соответствующие 3-фенилтионафтены. Исходные I синтезированы конденсацией соответствующих тиофенолов с бромацетоном (VII), II — конденсацией тиофенолов с фенацилхлоридом. К р-ру 4 *г* NaOH в 12 *мл* воды добавляют в атмосфере N_2 (0,5 часа, охлаждение льдом) 11 *г* C_6H_5SH и 8,5 *мл* VII и через 2 часа извлекают эфиром Iа, выход 53%, т. кип. 160—165°/22 *мм*, т. пл. 30—33°; аналогично получают (здесь и далее указано в-во, выход в %, т. кип. в °C/*мм* или т. пл. в °C): Iг, 58, 164—168/22, $n^{20}D$ 1,5610 и Iе, 98, 46—46,2 (из петр. эф.), который для отделения от образующегося одновременно ди-2-нафтилдисульфида, т. пл. 138,5—139,5°, перегоняют с этиленгликолем; к р-ру 1 моля RC_6H_4SH в 25 *мл* пиридина постепенно добавляют 1,31 моля VII, смесь оставляют при 20° на несколько часов (в случае Iб — на 3 дня), нагревают 10—15 мин. на водяной бане, подкисляют HCl и извлекают эфиром Iб, 60, 161—164/22, $n^{16}D$ 1,5750; Iв, 49, 158—164/19, $n^{18}D$ 1,5674; Iд, 22, 167—177/0,4; Iж, 61, 210—214/28, $n^{16}D$ 1,5778; Iз, 55, 180—182/18, $n^{16}D$ 1,5718 и Iи, 68, 151 (из сп.). 1 моль RC_6H_4SH в 1,5—4-кратном кол-ве пиридина и 1 моль $R'C_6H_4COCH_2Cl$ кипятят 4—9 час. и получают IIIа, 95, 173—177/0,5, 52—53 (из сп.); IIIб, 72, 176—182/0,35, 45 (из петр. эф.); IIIв, 86, 184—185/0,1, 35—36 (из сп.); IIIг, 81, 46—47; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), 153—154 (из сп.); IIIд, 74, 83,5—84 (из сп.); IIIе, 95, 222—227/0,5, 70—70,5 (из сп.); IIIж, 84, 89—90 (из сп.); ДНФГ, 169—170 (из сп.); IIIз, 90, 46,5—47,5 (из эф.-петр. эф.); *п*-нитрофенилгидразон (ПНФ), 164—165 (из сп.); IIIи, 68, 71 (из сп.); ПНФ, 148,5; IIIк, 95, 95,5; ПНФ, 158—160; *о*-толил-[50, 65—66 (из петр. эф.)]; *п*-метоксифенил-(78, 196—198/0,2 $n^{16}D$ 1,6229) или 2-нафтил-[66, 96,5—97,5 (из сп.)]-фенацилсульфиды и *о*-толил-[85, 50) (из сп.) ПНФ, 162—163 (из сп.)] или *п*-диметиламинофенил-[70, 69—70 (из сп.); ПНФ, 184—185 (из сп.)]-4-метоксифенацилсульфиды, не циклизующиеся в V. Аналогично, но без пиридина, в присутствии спирт. р-ра NH_3 (несколько часов при 20° (получают *п*-нитрофенил-(90, 118°), а в присутствии спирт. р-ра NaOH — 2,4-динитрофенил-(т. пл. 170—171°)-фенацилсульфиды, также не циклизующиеся в V. Iа нагревают 45 мин. при 160—190° с 0,33 ч. P_2O_5 или при 190° с 1,5 ч. $ZnCl_2$ и получают IIа (см. Werner, Recueil traw. chim., 1949, 68, 509). Аналогично получают IIб, 60, 122—124/11, 30—31, $n^{15}D$ 1,6090; IIв, 63, 133—134/18, $n^{18}D$ 1,6158; пикрат (ПК), 134,5—135,5 (из сп.); IIг, 27, 125—126/14, $n^{15}D$ 1,6010; ПК, 113—114 (из сп.); IIд, 62, 140—144/0,3, 60,5—61,5; ПК, 125,5—127,5 (разл., из бзл.-петр.. эф.); IIе, 95, 150—170/0,5, 58,5—59,5; ПК, 152—153 (из бзл.-петр. эф.) и IIж, 83, 107—107,5 (из петр. эф.). 5 *г* III и IV (из 35 *г* P_2O_5 и 20 *мл* H_3PO_4; *d* 1,75) нагревают 3 часа при 180—190°, выливают в воду и извлекают эфиром Vа, 32, 175—176; Vб, 28, 184—184,5 (из сп.); Vв, 26, 158—158,5 (из сп.); Vг, 58—59 (из сп.) или Vж, 44, 193—194 (из сп.). IIIе нагревают (30 мин., 190°) с P_2O_5 и выделяют Vе, 27, 116,5—117 (из сп.). К 15 *мл* H_2SO_4 постепенно добавляют 1 *г* IIIд, через 30 мин. р-р выливают на лед, продукт извлекают петр. эфиром,

хроматографируют в смеси эфир-петр. эфир на Al_2O_3 и вымывают Vд, выход 0,4 *г*, т. пл. 56—57° (из сп.). IIIз, и, к, нагревают ~ 1 час с равным кол-вом $ZnCl_2$ при 175—180° и извлекают петр. эфиром Vз, 53, 85—86 (из петр. эф.); Vи, 64, 164—165 (из петр. эф.) или Vк, 68, 157—158 (из петр. эф.); ПК, 150—151. К р-ру VI (из 20 *г* *н*-C_4H_9Br, 2,45 *г* Li и 10 *г* тионафтена) приливают 6,3 *г* C_6H_5F, оставляют на 24 часа при 20°, выливают в 0,4 *л* воды и извлекают эфиром Va, выход 55%. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 7960. Д. Витковский

11308. Изучение синтеза дигидрокаиновой кислоты и родственных ей соединений. I. Получение и реакция Дикмана этилового эфира 2-(карбэтоксиметиламинометил)-изовалериановой кислоты. Миядзаки, Мидзуно, Умио. II. Реакции этилового эфира 3-окси-4-изопропилпирролкарбоновой-2 кислоты. Умио, Мидзуно. III. Восстановление этилового эфира 3-окси-4-изопропилпирролкарбоновой-2 кислоты. Умио, Мидзуно. IV. Синтез производных 2-карбокси-3-пирролпропионовой кислоты. Мидзуно. V. Синтез 2-карбокси-4-изопропил-3-пирролидинпропионовой кислоты. Мидзуно. VI. Синтез дигидрокаиновой кислоты и метилового эфира дигидрокаиновой кислоты. Мидзуно. VII. Синтез дигидрокаиновой кислоты (2). Мидзуно (ジヒドロ海人酸及びその關連化合物の合成研究. 第1報. Ethyl 2-(Ethoxy carbonylmethylaminomethyl) isovalerate の合成並びに Diekmann 反應について. 宮崎道, 水野長; 郎, 海尾澄則. 第2報. Ethyl 3-Hydroxy-4-isopropyl-2-pyrrole, carboxylateの諸反應について. 海尾澄則, 水野長太郎. 第3報. Ethyl 3-Hydroxy-4-isopropyl-2-pyrrolecarboxylate の還元について. 海尾澄則, 水野長太郎. 第4報. 2 Carboxy-3-pyrrolepropionic Acid誘導體の合成. 水野長太郎. 第5報. 2-Carboxy-4-isopropyl-4-pyrrolidinepropionic Alid の合成. 水野長太郎. 第6報. ジヒドロ海人酸及びジヒドロ海人酸メチルエステルの合成. 水野長太郎. 第7報. ジヒドロ海人酸の合成. その2. 水野長太郎), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, I. Pharmac. Soc. Japan, 1957, 77, № 4, 415—418; 418—420; 421—424; 425—427; 428—430; 430—433; 442—443 (японск.; рез. англ.)

I. Из 255 *г* этилового эфира (ЭЭ) 2-бромизовалериановой к-ты получен диэтилацеталь ЭЭ 2-формилизовалериановой к-ты, выход 146 *г*, т. кип. 80—82°/2,5 *мм*, гидролиз которого приводит к образованию ЭЭ 2-формилизовалериановой к-ты (I), выход 60 *г*, т. кип. 68—70°/9 *мм*; семикарбазон (СК), т. пл. 108°. Конденсацией 23,2 *г* I с 22,5 *г* $HCl \cdot H_2NCH_2COOC_2H_5$ получен ЭЭ 2-(карбэтоксиметиламинометилен)-изовалериановой к-ты (II), выход 25,5 *г*, т. кип. 132—134°/3 *мм*; восстановление 30 *г* II дает ЭЭ 2-(карбэтоксиметиламинометил)-изовалериановой к-ты (III), выход 20 *г*, т. кип. 120—123°/2,5 *мм*, т. пл. 196° (разл.). Строение III подтверждено синтезом из 13 *г* ЭЭ 2-цианоизовалериановой к-ты через ЭЭ 2-(аминометил)-изовалериановой к-ты, выход 7,8 *г*, т. кип. 85—86°/11 *мм*, и далее — с $BrCH_2COOC_2H_5$. В условиях р-ции Дикмана 30 *г* II дает ЭЭ 3-окси-4-изопропилпирролкарбоновой-2 к-ты (IV), выход 6 *г*, т. кип. 122—126°/2 *мм*; O-*n*-нитробензоат, т. пл. 148—150°. В этих условиях III также дает IV, но с худшим выходом.

II. Установлено, что IV не взаимодействует с реактивами на CO-группу, что, вероятно, объясняется влиянием пиррольного кольца. С N_2H_4 в ацетоне IV дает 2-изопропилиденгидразид IV, т. пл. 196°. Получены следующие O-производные IV: $CH_3C_6H_4SO_2$—, т. пл. 135°; CH_3CO— (V), т. кип. 146—148°/2 *мм*, т. пл. 65°; C_2H_5OCO— (VI), т. кип. 162—165°/3 *мм*. С $C_6H_5CH_2Cl$ IV дает смесь C-бензилпроизводного, т. кип. 130—140°/0,004 *мм*, т. пл. 108°, и O-бензилпроизводного (VII), т. кип. 160—170°/2 *мм*, т. пл. 70—71°.

III. Взаимодействием O-ацильных производных IV с $ClCOOC_2H_5$ (VIII) получены 1-карбэтоксильные производные (КП). 13 *г* V и 9,5 *г* VIII дают КП V (IX), выход 13 *г*, т. кип. 168—172°/2 *мм*, n^8D 1,49535; 2,9 *г* VI и 2,7 *г* VIII — КП VI (X), выход 1,9 *г*, т. кип. 154—158°/0,3 *мм*; 1,7 *г* VII и 1 *г* VIII — КП VII (XI), выход 1,5 *г*, т. кип. 165—167°/0,3 *мм*. Восстановлением IX (23,5 *г*), X (1,8 *г*) и XI (0,8 *г*) над скелетным Ni или PtO_2 получен КП ЭЭ и 4-изопропилпирролидинкарбоновой-2 к-ты (XII), выход соответственно 6 *г*, 0,3 *г*, 0,2 *г*, т. кип. 121—122°/2 *мм*, $n^{10}D$ 1,46520—1,46535. Из 1 *г* XII получена 4-изопропилпирролидинкарбоновая-2 к-та (XIII), выход 0,45 *г*, т. пл. 253° (разл.); ЭЭ, т. кип. 95°/8 *мм*; N-*n*-нитробензоил-ЭЭ, т. пл. 102°. Строение XIII подтверждено синтезом из метилового эфира (МЭ) 4-изопропилпирролкарбоновой-2 к-ты (XIV) через КП МЭ XIV, т. кип. 127—128°/3 *мм*, и КП МЭ 4-изопропилпирролидинкарбоновой-2 к-ты, т. кип. 124—125°/3 *мм*.

IV. Дегидратацией бромгидрата 1-амино-3-метилбутанона-2 и $C_2H_5OCOCOCH_2CH{=}CHCOOC_2H_5$ (XV) получена 2-карбокси-4-изопропил-3-пирролакриловая к-та (XVI), выход 50%, т. пл. 200° (разл.). Аналогично хлоргидрат 3-амино-5-метилгексанона-2 (1,7 *г*) и XV (3 *г*) дают ЭЭ 2-карбокси-4-метил-5-изобутил-3-пирролакриловой к-ты, выход 0,3 *г*, т. пл. 192° (разл.). Восстановлением 13 *г* XVI над PtO_2 при ~ 20° получена 2-карбокси-4-изопропил-3-пирролпропионовая к-та (XVII), выход 50%, т. пл. 162° (разл.). Из 3,1 *г* МЭ 3-ацетил-4-изопропилпирролкарбоновой-2 к-ты [т. кип. 147°/2 *мм*, т. пл. 47°; СК, т. пл. 218° (разл.)] получено КП, выход 3,3 *г*, т. кип. 144—146°/2 *мм*.

V. Метилированием 5 *г* XVII получен ди-МЭ XVII (XVIII), выход 5 *г*, т. кип. 150—152°/0,5 *мм*; КП, т. кип. 162—164°/0,77 *мм*. Гидрированием над PtO_2 5 *г* КП XVIII получен КП МЭ 2-карбометокси-4-изопропил-3-пирролидинпропионовой к-ты (XIX), выход 4,5 *г*, т. кип. 158—160°/0,2 *мм*, который (1,4 *г*) гидролизован до 2-карбокси-4-изопропил-3-пирролидинпропионовой (гомодигидрокаиновой) к-ты, выход 0,4 *г*, т. пл. 250° (разл.)

VI. С помощью NaH 42,6 *г* XIX превращены в 2-карбэтокси-4-изопропил-7-карбметокси-2-азабицикло-[3, 3, 0]-октанон-8, выход 19 *г*, т. кип. 174—175°/0,3 *мм*, который после гидролиза и декарбоксилирования дает 2-карбэтокси-4-изопропил-2-азабицикло-[3,3,0]-октанон-8, выход 9,5 *г*, т. кип. 137°/0,5 *мм*. Нитрозированием последнего (4,8 *г*) получен 2-карбэтокси-4-изопропил-7-оксимино-2-азабицикло-[3,3,0]-октанон-8, выход 3,5 *г*, т. пл. 180—190° (разл.), который (3,5 *г*) после перегруппировки Бекмана, гидролиза и последующего метилирования дает МЭ 2-карбметокси-4-изопропил-3-пирролидинпропионовой (дигидрокаиновой) к-ты, выход 0,2 *г*, т. кип. 123°/2 *мм*.

VII. Гидролизом 3,3 *г* КП 2-карбокси-3-цианометил-4-изопропилпирролидина получена дигидрокаиновая к-та, выход 1 *г*, т. пл. 253° (разл.) Р. Журин

11309. Реакция N-бензилпиррола с ацетилендикарбоновой кислотой. Манделл, Бланчард (The reaction of N-benzylpyrrole with acetylenedicarboxylic acid. Mandell Leon, Blanchard Wesley A.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 9, 2343—2344

При кипячении эфирного р-ра N-бензилпиррола (I) с ацетилендикарбоновой к-той (24 часа) образуются три в-ва, легко разделяемые благодаря различной растворимости. Два из них характерного желтого цвета, при гидролизе и гидрировании превращаются в пирролидинянтарную к-ту. На основании данных элементар-

ного анализа и изучения ИК-спектра этим в-вам приписано строение 3-(N-бензилпиррил-2)-дигидрофурандиона-2,5 (**II**) и α-(N-бензилпиррил-2)-ацетилендикарбоновой к-ты (**III**). Третье соединение (**IV**) бесцветно, растворимо на холоду в разб. р-ре $NaHCO_3$ и в разб. HCl; при гидрировании над 5%-ным Pd/C при ~20° и атмосферном давлении поглощает 3 моля H_2 (**II** и **III** поглощают в этих условиях 4 моля H_2), при кипячении с 10%-ным р-ром Na_2CO_3 (12 час.) дает **I** и **II**. На основании приведенных данных и изучения УФ- и ИК-спектров **IV** приписано строение (**IVa**). Как указывают авторы, это первый описываемый случай присоединения по Дильсу — Альдеру, в котором пиррол служит диеном. Г. Браз

11310. **Аутоконденсация 1,2,5-триметил-3,4-диацетилпиррола. Брайт** (The self-condensation of 1,2,5-trimethyl-3,4-diacetylpyrrole. Bright Bruce D.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 12, 3200—3203 (англ.)

При попытке получить внутримолекулярной конденсацией 1,2,5-триметил-3,4-диацетилпиррола (**I**) триметилазапенталенон R—H (**II**) вместо последнего образовалось два изомерных в-ва R—R′ (**III**) (~46%) и R′—R″ (**IV**) (~18%), которые, судя по данным анализа и мол. весу, являются димерами **II**. При нагревании до т-ры плавления **IV** разлагается, но часть его переходит в **III**. В кислом р-ре **III** легко изменяется и превращается в соединение (**V**), изомерное **III** и **IV**. Хотя УФ-спектры **III** и **IV** различны, гидрирование обоих изомеров приводит к одному и тому же дигидропроизводному (**VI**). На этом основании сделан вывод, что **III** и **IV** отличаются друг от друга лишь положением двойной связи. При озонировании **IV** образуется CH_2O, что доказывает наличие в **IV** экзоциклич. CH_2-группы. Авторы считают наиболее вероятным для **III** строение R—R′, а для **IV** строение R′—R″. По-видимому, сначала **I** циклизуется в **II**, затем следует р-ция Михаэля с другой молекулой **II**, приводящая к **III** с промежуточным образованием **IV**. При действии к-ты **VI** изомеризуется в более устойчивое соединение (**VII**), имеющие почти тот же УФ-спектр, что и **VI**. Вероятно, переход **VI** в **VII** является переходом *цис*-изомера в *транс*-изомер. Обсуждаются р-ции **III** и **IV** в связи с возможным наличием у пенталенового ядра ароматич. свойств. Для получения **I** к смеси 64 *г* 25%-ного водн. р-ра CH_3NH_2 и 200 *мл* CH_3COOH прибавляют 50 *г* *симм*-тетраацетилэтана, кипятят 10 мин., охлаждают, подщелачивают р-ром Na_2SO_3 и отфильтровывают **I**, выход 60%, т. пл. 143—144° (из водн. сп.). К р-ру *изо*-C_3H_7ONa (из 8 *г* NaH и 800 *мл* *изо*-C_3H_7OH) прибавляют 29,5 *г* **I**, кипятят 4 часа, частично упаривают в вакууме и разбавляют водой. Выделившийся осадок кристаллизуют из спирта и получают **III**, выход 41%, т. пл. 251—253°. При дальнейшей перекристаллизации из спирта остатков от кристаллизации различных фракций **III** получают **IV**, т. пл. 231—235°. 1 *г* **III** растворяют в 10 *мл* CH_3COOH, приливают 1 *мл* H_2SO_4, не допуская разогревания, взбалтывают 5 мин. и выливают в ледяную воду. Выделившийся маслянистый осадок **V** вскоре затвердевает, т. пл. 258—262° (из абс. сп. и из сп.). 2 *г* **III** в 100 *мл* спирта гидрируют 4 часа над 0,2 *г* Pt (из PtO_2) или 3 *ат* и 55°, фильтруют, упаривают и получают 1,1 *г* **VI** (неочищ.), т. пл. 281—284° (из сп.). 400 *мг* **VI** нагревают с 75%-ной H_2SO_4 (100°, 30 мин.) и выливают в ледяную воду. Выход **VII** 140 *мг*, т. пл. 241—243° (из сп.). Попытки циклизации 2,5-диметил-3,4-диацетилпиррола в присутствии NaOH, *трет*-C_4H_9ONa и NaH не удались. Приведены положения полос в УФ-спектре ($\lambda_{макс}$ и lg ε) **III**, **IV**, **V**, **VI** и **VII** и частоты в ИК-спектре **I**, **III**, **IV**, **V**, **VI** и **VII**. Г. Браз

11311. **Гетероциклические соединения. IV. Строение 2-фенилпирролина и 2,4-дифенилпирролина. Клёцел, Пинкус, Уошберн** (Heterocyclic compounds. 4. The structures of 2-phenylpyrroline and 2,4-diphenylpyrroline. Kloetzel Milton C., Pinkus Jack L., Washburn Robert M.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 15, 4222—4225 (англ.)

Пирролины, полученные каталитич. гидрированием 1,3-дифенил-4-нитробутанона-1 (**I**) или взаимодействием γ-хлорбутиронитрила и C_6H_5MgBr, идентифицированы как 2,4-дифенил-(**II**) и 2-фенил-(**III**)-Δ′-пирролины. Действительно **II** и **III** не имеют активного H, не реагируют с CH_3MgJ, и их ИК-спектры хорошо согласуются с этим строением. Ацетилирование **II** или **III** $(CH_3CO)_2O$ и бензоилирование по Шоттену — Бауману сопровождается расщеплением гетероциклов, причем получаются 4-ацетиламино-(**IV**) [выход 84%, т. пл. 105° (из хлф.— эф.)] или 4-бензоиламино-[выход 70%, т. пл. 182—183° (из этилацетата (**V**)] 1,3-дифенилбутаноны-1 и 4-ацетиламино-[выход 73%, т. пл. 94—95° (из разб. сп.)] или 4-бензоиламино-[выход 64%, т. пл. 124,5—125,5° (из ацетона)] 1-фенилбутаноны-1; (**IV** описан ранее как 1-ацетил-2,4-дифенил-Δ^2-пирролин, см. Rupe H., Gisiger F., Helv. chim. Acta, 1925, 8, 338). **II** дегидрируется при нагревании (3 часа, 250°) с Se в токе N_2 или с S при 180—260° — в 2,4-дифенилпиррол, т. пл. 178—179° (из сп.) и гидрируется над свежеприготовленным скелетным Ni (5 час., 25°, 3 *ат*) в 2,4-дифенилпирролидин. **II** может быть получен восстановлением **I** Zn и водно-метанольным р-ром NH_4Cl при 10—15° или метанольным р-ром $N_2H_4H_2O$ в присутствии несвежего скелетного Ni при 35—40°. 20 *г* **I** в 0,2 *л* спирта гидрируют (28,5 час., ~3 *ат*) над 4 *г* несвежего скелетного Ni и выделяют **II**, выход 79%, т. кип. 154—155°/2 *мм*, т. пл. 52° (из эф.) хлоргидрат, т. пл. 165—166,5° (из бзл.), перхлорат, т. пл. 110,5—111,5° (из *изо*-C_3H_7OH-эф.-**V**), пикрат, т. пл. 160—161°— (из хлф.-эф.), оксалат, т. пл. 168° (из **V**); **III**, т. кип. 88—89°/3 *мм*, т. пл. 41—42° (из петр. эф.), йодметилат, т. пл. 237—238° (из сп.), хлоргидрат, т. пл. 210,5—212,5° (из **V**), пикрат, т. пл. 196,5—198,5° (из сп.). Л. Щукина

11312. **Гетероциклические соединения. V. β-пиридил-β-стирилкетон. Клёцел, Чабб** (Heterocyclic compounds. 5. β-pyridyl β-styryl ketone. Kloetzel Milton C., Chubb Francis L.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 15, 4226—4229 (англ.)

Исследованы р-ции β-пиридил-β-стирилкетона (**I**), т. пл. 84—85° (из сп.), пикрат (ПК), т. пл. 199—200° (из сп.), полученного с 92%-ным выходом конденсацией равномолекулярных кол-в 3-ацетилпиридина (**II**) и C_6H_5CHO в присутствии р-ра NaOH; при р-ции (14 дней, 20°) в спирте в присутствии гидроокиси бензилтриметиламмония (**III**) те же реагенты дают 1,3,5-триникотиноил-2,4-дифенилпентан в виде 2 стереоизомеров: т. пл. 240—241° (из сп.) и 203—205° (из сп.). **I** реагирует с фенилгидразином (**IV**) в CH_3COOH или в спирте в присутствии **III**, образуя 1,5-дифенил-3-(пиридил-3)-пиразолин (**V**); в разб. спиртом CH_3COOH **I** с 2 молями **IV** дает (3 часа, 20°) в-во, являющееся, вероятно, фенилгидразоном 2-фенилгидразино-2-фенилэтил-(пиридил-3)-кетона, т. пл. 153—155° (из сп.). CH_3NO_2, $C_2H_5NO_2$ и 1-нитро- или 2-нитропропаны присоединяются к **I** в присутствии $NH(C_2H_5)_2$, образуя (при избытке нитроалканов) соответственно 4-нитро-3-фенил-1-(пиридил-3)-бутанон-1 (**IV**), -пентанон-1 (**VII**), -гексанон-1 (**VIII**) и -4-метилпентанон-1 (**IX**), причем **VII** и **VIII** выделены в 2 стереоизомерных формах (а) и (б); при аналогич. р-ции **I** и CH_3NO_2 при избытке **I** в спирте образуется 1,5-диникотиноил-3-нитро-2,4-дифенилпентан также в виде стереоизоме-

ров: (а) т. пл. 220—222° (разл.) или 215—216° (разл.; из диоксана) и (б) т. пл. 198—199° (из ацетона). Метиловый и этиловый эфиры малоновой к-ты в CH_3OH в присутствии $NH(C_2H_5)_2$ (20°, 2 дня) также образуют с I аддукты: диметиловый (X) (выход 98%, т. пл. 95—96°) и диэтиловый (выход 68%, т. пл. 76—77°) эфиры 1-фенил-3-(пиридил-3)-3-кетопропилмалоновой к-ты (XI); 9-карбэтоксифлуорен в аналогич. условиях дает с I 9-карбэтокси-9-(2-никотиноил-1-фенилэтил)-флуорен, т. пл. 91—92° (из сп.); X гидролизован 20%-ным р-ром KOH при 60—70° в XI, выход 78%, т. пл. 149—150° (из сп.), декарбоксилированную при 180° в 5-кето-3-фенил-5-(пиридил-3)-пентановую к-ту, выход 93%, т. пл. 147—148° (из сп.). При р-ции (12 час., 20°) I с 2 молями флуорена в пиридине, содержащем 50%-ный р-р NaOH (10 : 1), получен 5-(флуорил-9)-4-никотиноил-3,5-дифенил-1-(пиридил-3)-пентанон-1, выход 55%, т. пл. 258—260° (из бзл.); из маточного р-ра выделен с 39%-ным выходом 9-(2-никотиноил-1-фенилэтил)-флуорен (XII), т. пл. 105—106° (из сп.) в виде пикрата, т. пл. 180—182° (из сп.); выход XII повышается до 62% при 5-кратном избытке флуорена. Смесь 50 *г* этилового эфира никотиновой к-ты (XIII), 44 *г* этилацетата (XIV) и 12 *г* гидрида-Na нагревают 3 часа при 100° в атмосфере N_2, приливают 10 *мл* спирта и 0,2 *л* воды, затем при 20° добавляют 0,1 *л* конц. HCl, кипятят 2 часа, отгоняют XIV, подщелачивают NaOH и извлекают эфиром II, выход 84%, т. кип. 80°/2—3 *мм*; или 198 *г* XIII, 176 *г* XIV и 102 *г* CH_3ONa нагревают 3 часа при 100°, добавляют 0,8 *л* воды и 0,4 *мл* конц. HCl и выделяют (см. выше) II, выход 83%. К р-ру 5,2 *г* I и 2,7 *г* IV в 10 *мл* спирта приливают 0,1 *мл* 40%-ного р-ра III и через 12 час. отделяют V, выход 73%, т. пл. 126—128° (из сп.), ПК, т. пл. 195—196° (из сп.); или 5,2 *г* I, 2,7 *г* IV и 25 *мл* CH_3COOH кипятят 2 часа, отгоняют CH_3COOH, приливают 6 *мл* конц. HCl и получают хлоргидрат (ХГ) V, выход 3,9 *г*, т. пл. 224—240° (разл.; из разб. сп.). 10,4 *г* I, 61 *г* CH_3NO_2, 30 *мл* CH_3OH и 7,3 *г* $NH(C_2H_5)_2$ оставляют на 12 час. при $\sim$ 20°, отгоняют р-ритель и получают VI, выход 75%, т. пл. 97—99° (из сп.-петр. эф.), оксим (ОК), т. пл. 113—114°. Аналогично получают VIIIа, выход 86%, т. пл. 145—146° (из CH_3OH), ОК, т. пл. 143—144°; из маточного р-ра выделяют VIIIб, выход 10%, т. пл. 84—85% (из сп.-петр. эф.), ОК, т. пл. 152—153° (разл.; из сп.), ПК, т. пл. 138—139°; IX, выход 95%, ПК, т. пл. 189—190°, дает 2 фенилгидразона: т. пл. 173—175° (из сп.) и т. пл. 128—130°. 5,2 *г* I, 5,6 *г* CH_3NO_2, 0,55 *г* $NH(C_2H_5)_2$ и 10 *мл* CH_3OH оставляют на 12 час., отгоняют р-ритель, остаток растворяют в смеси 20 *мл* спирта и 3 *мл* конц. HCl и отделяют ХГ VIIа, выход 2,8 *г*, т. пл. 178—179° (из абс. сп.), из которого выделяют VIIа, т. пл. 91—92° (из сп.-петр. эф.), ОК, т. пл. 152—154°, ПК, т. пл. 134—135° (из сп.); р-р упаривают досуха, остаток встряхивают с р-ром NaOH и эфиром и выделяют VIIб в виде ПК, т. пл. 155—156° (из сп.). Л. Щукина

11313. Синтез пирролов, пирролинов и пирролидинов из γ-кетоалкоголей. Терентьев А. П., Володина М. А., Подлесова Н. Л., Голубева Н. Е., Докл. АН СССР, 1957, 114, № 5, 1036—1039

Показано, что при дегидратации γ-ацетопропилового спирта (I) в токе NH_3 над Al_2O_3 при 310—320° образуются с 45%-ным выходом α-метил-Δ^2-пирролин (II) и незначительные кол-ва α-метилпирролидина (III) и α-метилпиррола (IV); при проведении этой р-ции над Al_2O_3 + Pd/асбест при 450° выход II снижается до 5%, а выходы III и IV повышаются до 10 и 20% соответственно; над CrO_3/Cu/C наряду с II (20%) наблюдается образование 2-метил-4,6-дигидрофурана (20%). Каталитич. дегидратация вторичного γ-ацетобутилового спирта (V) в токе NH_3 приводит к образованию аналогичных продуктов. При пропускании I или V в токе NH_3 или амина, или в смеси с ароматич. амином над Al_2O_3 при 310—320° образуются с 25—55%-ным выходом замещ. Δ^2-пирролиновые основания; при 280—290, продукты р-ции содержат значительную примесь соответствующих 4,5-дигидрофуранов. Л. Щукина

11314. Изучение производных фталоцианина. V. О железных солях фталоцианинтетра-(4)-сульфоновой кислоты. VI. О солях хромофталоцианинтетра-(4)-сульфоновой кислоты. Фукада (フタロシアニン誘導體の研究. 第5報·鉄フタロシアニンテトラ-(4)-スルホン酸の鹽類について. 深田直實), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 1955, 76, № 12, 1378—1381; 1956, 77, № 9, 1421—1424 (японск.)

V. Нагреванием при 230° 4-сульфофталевой к-ты, мочевины, воды, H_3BO_3 с порошком Fe, $FeCl_2$ или $FeCl_3$ (наилучший выход в случае порошка Fe) получают Fe^{2+} и Fe^{+3}-соли фталоцианинтетра-(4)-сульфоновой к-ты. Для выделения Fe^{2+}-соли смесь обрабатывают водой, остаток растворяют в NH_4OH, фильтруют, удаляют NH_3 нагреванием, подкисляют разб. HCl, осадок обрабатывают еще раз, как описано выше, и после удаления NH_3 осадок нагревают с насыщ. р-ром NaCl (1 н. по HCl) и получают $(RNa)Fe-(RH)_3$ (I) (здесь и далее $R = C_8H_3N_2SO_3$), которую очищают кипячением со спиртом. При обработке I нейтр. насыщ. р-ром NaCl образуется $(RNa)_3Fe(RH)$, а при обработке I насыщ. р-ром NaCl, подщелоченным NH_4OH, образуется $(RNa)_4Fe$; при действии рассчитанного кол-ва NaOH на I получают $(RNa)_2Fe(RH)_2$. Соль Fe^{3+} получают при кипячении соли Fe^{2+} с 2—4 н. HCl с последующей обработкой небольшим кол-вом H_2O_2; после очистки кипячением со спиртом аналогично вышеописанному получают $(RNa)Fe\cdot{}^1/_2O(RH)_3$; $(RNa)_2Fe\cdot{}^1/_2O(RH)_2$; $(RNa)_3Fe\cdot{}^1/_2O(RH)$ и $(RNa)_4Fe\cdot{}^1/_2O$. При замене NaCl на $BaCl_2$ получают соответствующие Ba-соли. Приведена таблица растворимости солей и pH их р-ров. Соли Fe^{2+} выделяют йод из KJ и катализуют разложение H_2O_2.

VI. При нагревании (240°) $CrCl_2$ с NH_4-солью фталоцианинотетрасульфоновой к-ты, мочевиной, водой и H_3BO_3 образуется с выходом 5% зеленая соль состава $(C_8H_3N_2SO_3H)_4Cr\cdot{}^1/_2O$ (II), где Cr трехвалентен. При 175° соль разлагается с выделением Cr_2O_3. Частичной или полной нейтр-цией II можно приготовить соли $(C_8H_3N_2SO_3Na)_2Cr\cdot{}^1/_2O(C_8H_3N_2SO_3H)_2$; $(C_8H_3N_2SO_3Na)_3Cr\cdot{}^1/_2O(C_8H_3N_2SO_3H)$ и $(C_8H_3N_2SO_3Na)_4Cr\cdot{}^1/_2O$, а также $(C_8H_3N_2SO_3\cdot{}^1/_2Ba)_2\cdot{}^1/_2CrO(C_8H_3N_2SO_3H)_2$, $(C_8H_3N_2SO_3\cdot{}^1/_2Ba)_3Cr\cdot{}^1/_2O(C_3H_8N_2SO_3H)$ и $(C_8H_3N_2SO_3\cdot{}^1/_2Ba)_4Cr\cdot{}^1/_2O$. Кислые Na-соли в водн. р-ре имеют зеленую окраску, при подщелачивании окраска становится желтой; при нагревании в сильно кислых средах наблюдается отвердевание кислых солей. Определены pH р-ров Na-солей в зависимости от конц-ии соли: у кислых солей наблюдается некоторое повышение pH, у нейтр. соли — снижение pH. Приведены графики разложения II и аналогичных солей Co^{2+} и Fe^{3+} при добавках H_2O_2 (2—10°) в слабокислых и слабощел. средах; на разложение II H_2O_2 влияет мало. Сообщение IV см. РЖХим, 1958, 708. Л. Яновская

11315. О некоторых замещенных в 2-положении 5-оксииндолах. Шиндлер (Über einige in 2-Stellung substituiérte 5-Hydroxyindole. Schindler W.), Helv. chim. acta, 1957, 40, № 5, 1130—1136 (нем.)

В качестве возможных антагонистов 5-окситриптофана (I) и серотонина (II) синтезированы *d,l*-(5-оксииндолил-2)-α-аминопропионовая к-та, (5-оксиизотриптофан) (III) и 2-(β-аминоэтил)-5-оксииндол (изосеротонин) (IV), для чего хлорангидрид 5-бензилоксииндолкарбоновой-2 кислоты (V, к-та) превращен в диметиламид V (VI), восстановленный $LiAlH_4$ в 2-ди-

метиламинометил-5-бензилоксииндол (VII), йодметилат которого (VIII) при р-ции с формиламиномалоновым эфиром (IX) в присутствии C_2H_5ONa дает этиловый эфир *d,l*-β-(5-бензилоксииндолил-2)-α-формиламинопропионовой к-ты (X), гидролизуемый щелочью в *d,l*-5-бензилоксиизотриптофан (XI), дебензилируемый в III. Для получения IV нагреванием VIII с KCN синтезирован (5-бензилоксииндолил-2)-ацетонитрил (XII), восстановленный $LiAlH_4$ в 5-бензилокси-2-(β-аминоэтил)-индол (XIII), каталитически дебензилированный в IV, характеризованный в виде двойной соли с креатининсульфатом (ДСК) (IVa). 24 *г* V в 0,6 *л* C_6H_6 и 25 *мл* $SOCl_2$ кипятят 2 часа в атмосфере N_2, отгоняют 250 *мл* C_6H_6, приливают при охлаждении избыток $NH(CH_3)_2$ в C_6H_6 и отделяют VI, выход 80%, т. пл. 203—204° (из сп.). К взвеси 2 *г* $LiAlH_4$ в 110 *мл* тетрагидрофурана (XIV) приливают по каплям при 35—40° 5 *г* VI в 150 *мл* XIV, нагревают 6 час. при 40°, разлагают водой при 0°, р-р упаривают досуха, остаток растворяют в эфире, продукт извлекают разб. CH_3COOH, подщелачивают и извлекают эфиром VII, выход 65%, т. пл. 80° (из пентана). 5 *г* VII и 2,5 *г* CH_3J в 15 *мл* этилацетата кипятят 30 мин. и отделяют VIII, т. пл. 178—179°. К взвеси 0,02 моля VIII и 4,06 *г* IX в 20 *мл* спирта приливают по каплям при 40° р-р 4 *г* Na в 10 *мл* спирта, нагревают 4 часа при 70—72°, выливают в разб. CH_3COOH со льдом и извлекают эфиром X, выход 83%, т. пл. 136—138° (из эф.). 2,34 *г* X и 15 *мл* 2 н. р-ра NaOH кипятят 14 час., подкисляют CH_3COOH и получают XI, выход 77%, т. пл. 227—229° (разл.; из CH_3COOH). 1,15 *г* XI в 25 *мл* воды и 25 *мл* спирта гидрируют в присутствии 0,7 *г* Pd/C, приливают 20 *мл* воды, кипящий р-р фильтруют, концентрируют и отделяют III, выход 0,6 *г*, т. пл. 238—240° (разл.; из 70%-ного сп.), *Rf* 0,38 (смесь Партриджа). 18 *г* VIII и 18 *г* KCN в 0,54 *л* CH_3OH кипятят 15 час. в токе N_2, концентрируют до 50 *мл*, приливают 0,1 *л* воды и получают XII, выход 50%, т. пл. 182—184° (из CH_3OH). 1 *г* XII извлекают 24 часа в аппарате Сокслета 0,2 *л* эфира, содержащего 1 *г* $LiAlH_4$, приливают воду и 20 *мл* 2 н. р-ра NaOH и выделяют XIII, выход 0,56 *г*, т. пл. 151—152° (из абс. сп.). 1,18 *г* XIII в 30 *мл* спирта гидрируют над 0,97 *г* Pd/C, р-р концентрируют, подкисляют спирт. р-ром HCl и осаждают эфиром хлоргидрат IV, выход 0,65 *г*, т. пл. 190—191° (из сп.-эф.). К 0,3 *г* XIII в 25 *мл* абс. спирта приливают 115 *мг* H_2SO_4, гидрируют над Pd/C, отгоняют р-ритель, добавляют 3 *мл* воды и 0,1 *г* креатинина, нагревают при 60°, приливают 0,1 *л* абс. спирта, оставляют на 14 час. при 0° и отделяют IVa, т. пл. 182—184°, *Rf* 0,51 (смесь Партриджа). Исследованы ИК-спектры III и IV и приведены кривые ИК-спектров I, III, IVa и ДСК II. Все т-ры плавления исправлены.

Л. Щукина

11316. Новый синтез бензильного антисеротонинового препарата (БАС) Вулли. Слетцингер, Гейнс, Рёйле (New synthesis of woolley's benzyl anti-serotonin compound (BAS). Sletzinger E. M., Gaines W. A., Ruyle W. V.), Chemistry and Industry, 1957, № 36, 1215 (англ.)

Предложено два метода синтеза БАС — 1-бензил-2-метил-5-метокситриптамина (I) и родственных соединений. 5-хлорпентанон-2 (II) конденсируют в $HCON(CH_3)_2$ с фтальимидом в присутствии K_2CO_3 при 95—97°; выход 5-фтальимидопентанона-2 (III) 50%, т. пл. 75—77°. При нагревании III с хлоргидратом N-бензил-N-(*n*-метоксифенил)-гидразина (IV) в лед. CH_3COOH (100°) получают 1-бензил-2-метил-3-(β-фтальимидоэтил)-5-метоксииндол, выход 80%, т. пл. 156—157°. Последний кипятят с 85%-ным $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ в CH_3OH (3 часа) и после обычной обработки осаждают I из эфирного р-ра в виде хлоргидрата, выход 87—90%, т. пл. 243—244° (из сп.). I можно синтезировать также конденсацией II с IV в спирте. При этом образуется 1-бензил-2-метил-3-(β-хлорэтил)-5-метоксииндол (V) (выход 70%, т. пл. 83—86°), который действием спирт. р-ра NH_3 (25°, 5 дней) превращают в I. Конденсацией V с соответствующими аминами можно синтезировать ряд новых замещ. триптаминов. Г. Браз

11317. Синтез некоторых замещенных индолуксусных-3 кислот. Буллок, Ханд (Syntheses of some substituted indole-3-acetic acids. Bullock Milton W., Hand John J.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 22, 5852—5854 (англ.)

Описано получение этиловых эфиров (Ia — e) ряда (индолил-3)-уксусных к-т (IIa — e), замещ. в ароматич. ядре циклизацией соответствующих замещ. фенилгидразонов (IIIa — ж) этилового эфира левулиновой к-ты (IV) по Фишеру. Циклизация проводилась в атмосфере N_2 при кипячении 0,13 моля III в смеси 20 *мл* конц. H_2SO_4 с 180 *мл* спирта (метод А), нагревании с 10 *г* $ZnCl_2$ (125—155°, метод Б) или кипячении с $ZnCl_2$ в ксилоле (метод В). Наиболее приемлемым оказался метод В. Омылением I спирт. р-ром KOH получены соответствующие II.

$ROOCCH_2$, CH_3, R^1, R^2, R^3, R^4, NH — I, II; $CH_3C{=}NNHC_6H_3RR'$ / $CH_2CH_2COOC_2H_5$ — III

Неуказанные R = H; I R = C_2H_5, II R = H, a R′ = Cl, R^4 = CH_3, б R^2 = Cl, R^4 = CH_3; в R^3 = Cl, R^4 = CH_3; г R^2 = CH_3; д R^4 = CH_3; e R^2 = R^4 = CH_3; IIIa R = 3 — Cl, R^1 = 2 — CH_3; б R = 4 — Cl, R^1 = 2 — CH_3; в R = 5 — Cl, R^1 = 2 — CH_3; г R = 2 — CH_3, R^1 = H; д R = 4 — CH_3, R^1 = H; е R = R^1 = 2,6 — $(CH_3)_2$; ж R = 4 — Cl, R^1 = H

Горячий р-р 0,2 моля хлоргидрата замещ. фенилгидразина, 0,22 моля CH_3COONa и 25 *мл* CH_3COOH в 400 *мл* воды прибавляют к горячему р-ру 0,24 моля IV в 100 *мл* воды и получают следующие III, которые циклизуют в I, а затем гидролизуют в II [перечисляются полученный III, выход в %, т. пл. в °C (из сп.); метод циклизации в I, время кипячения в часах, полученный I, выход в %, т. пл. в °C; выход соответствующей II в %, т. пл. в °C (из водн. сп.)]: IIIa, 83,5, 93,5—95, В, 0,75, Ia, 46, 125,5—126, 97, 226—228; IIIб, 73, 96—100, Б, —, Iб, 22,6, 166—167, 88, 207—211 (разл.); IIIв, 70,8, 94—95, А, 4, Iв, 9, 153,5—154, 63,2, 133—134 (разл.); IIIг, 33, 76—78,5, А, 6, Iг, 73,5 (рассчитан по выходу IIг, полученной из неочищ. Iг; В, 48,4), 45,5—47 (т. кип. 160°/0,05 *мм*, $n^{20}D$ 1, 5660); IIIд, 70, 8, 119—120,5, В, 0,75, Iд, 23,6, 88,5—89, 80,5, 164—165; IIIе, 64, 98—99, А, —, Iе, 33,7, 113,5—114,5, 46,8, 180—181,5 (разл.); IIIж, 93, 110—111, —, —, —, —, —, —.

В. Зарецкий

11318. Синтезы метильных производных 1-азаазулена. Сэто, Нодзоэ (Syntheses of methyl derivatives of 1-azaazulene. Seto Shûichi, Nozoe Shigeo), Proc. Japan Acad., 1956, 32, № 10, 765—768 (англ.)

В продолжение прошлой работы (РЖХим, 1957, 26, 827) 2-метокси-7-метилтропон (I) и 2-метокси-3-метилтропон (II), полученные метилированием 3-метилтрополона и разделенные хроматографич. путем, подвергнуты конденсации с CH_3CN. При этом образовалось два замещ. 1-азаазуланона-2, которые действием $POCl_3$ в запаянной трубке превращены в два изомерные замещ. 2-хлор-3-циан-1-азаазулена (III), содержащие в различных положениях CH_3-группу: III, т. пл. 201—202°, полученный из I, которому приписано строение 8-метил-III (IIIa), и III, т. пл. 224°, полученный из II, идентифицированный как 7-метил-III (IIIб). На основании строения IIIб можно заключить, что стерич. препятствия, создаваемые CH_3-группой в II, при-

вели к атаке карбанионом ацетамида не в $C_{(2)}$-, а в $C_{(7)}$-положении. 2-хлор-6-метилтропон (IV), синтезированный из 2-метокси-6-метилтропона через 2-гидразино-6-метилтропон, при р-ции с CH_3CN и последующем нагревании образовавшегося замещ. 1-азаазуланона-2 с $POCl_3$ в запаянной трубке превратился в в-во (V), т. пл. 217—218°. Сходным образом из 2-хлор-4-метилтропона, полученного из 2-метокси-4-метилтропона аналогично IV, синтезировано в-во (VI), т. пл. 225°. Так как V и VI отличались от **IIIа, IIIб** и 5-метил-III (**IIIв**), для установления положения, занимаемого в них CH_3-группой, был предпринят синтез 4-метил-III (**IIIг**). Действием малонового эфира на 2-амино-7-метилтропон получен 3-карбэтокси-4-метил-1-азаазуланон-2, т. пл. 216—217°, превращенный в 3-карбамидо-4-метил-1-азаазуланон-2 и затем действием $POCl_3$ — в **IIIг**. Как оказалось, последнему идентичен **V**. В связи с этим соединению **VI** приписано строение 6-метил-III (**IIIд**), т. е. строение «аномального» продукта конденсации. 2-хлор-7-метилтропон (**VII**), полученный из **I**, при конденсации с CH_3CN и последующей обработке продукта р-ции $POCl_3$ превратился в соединение, идентифицированное как **IIIа.** 2-хлор-3-метилтропон, синтезированный из **II**, аналогичным образом превращен в соединение, оказавшееся идентичным **IIIб.** На основании полученных результатов сделан вывод, что метокситропоны дают нормальные продукты конденсации, если только нет пространственных препятствий. Хлортропоны, как правило, дают «аномальные» продукты конденсации; однако при занятом $C_{(7)}$-положении, как в случае **VII**, хлортропоны дают нормальные продукты конденсации. Приведены положения полос в УФ-спектрах ($\lambda_{макс}$ и $\lg \varepsilon$) 4-, 5-, 6-, 7- и 8-метил-3-циан-1-азаазуланонов-2 (все перечисленные соединения плавятся $> 300°$) и **IIIа — д.** Г. Браз

11319. Новый синтез 3-оксипиперидона-2. Эльминг (New synthesis of 3-hydroxy-2-piperidone. Elming Niels), Acta chem. scand., 1957, 11, № 5, 914 (англ.)

0,56 *г* 2,3-диоксипиридина гидрируют в 40 *мл* безводн. CH_3OH над 0,2 *г* скелетного Ni (140 *ат*, 160—180°, 6 час.) и из упаренного в вакууме фильтрата выделяют 3-оксипиперидон-2, выход 81%, т. пл. 133—135° (из CH_3OH-эф.). Г. Браз

11320. Легкость образования кеталей пиперидонами-4. Брукс, Уокер (Ready formation of ketals by 4-piperidones. Brookes Peter, Walker James), J. Chem. Soc., 1957, July, 3173—3175 (англ.)

При синтезе 1-бензилпиперидона-4 (I) по описанному ранее методу (Bolyard, J. Amer. Chem. Soc., 1930, **52,** 1030) и кристаллизации неочищ. хлоргидрата (ХГ) I из смеси спирта с эфиром и затем из ацетона с эфиром образовалось в-во, не дававшее оксима, оказавшееся по данным элементарного анализа и спектроскопич. исследования ХГ диэтилкеталя I (II). Гидролиз II нагреванием с 3 н. HCl с последующим упариванием досуха и кристаллизацией из ацетона с эфиром приводит к ХГ **I.** Соединение, которое ранее (McElvain, McMahon, J. Amer. Chem. Soc., 1949, **71,** 901) было принято за ХГ 1-*н*-бутилпиперидона-4 (III — основание), в действительности, по-видимому, является ХГ диметилкеталя III (IV). 24 *г* ХГ 1-бензил-3-карбэтоксипиперидона-4 (V) растворяют в 20%-ной HCl, кипятят 2 часа, упаривают в вакууме досуха и остаток (23,4 *г*) кристаллизуют из спирта с эфиром. Получают II, т. пл. 172—173° (из ацетона-эф.). 33 *г* V кипятят с 20%-ной HCl, упаривают, остаток растворяют в воде, сильно подщелачивают 50%-ным р-ром NaOH, извлекают эфиром, эфирный р-р высушивают, насыщают безводн. HCl и получают 22 *г* ХГ **I,** т. пл. 158—160° (из ацетона-эф.). 1-*н*-бутил-3-карбэтоксипиперидон-4 нагревают с 20%-ной HCl, обрабатывают, как указано выше для V, и полученное неочищ. в-во (НВ) кристаллизуют из смеси спирта с эфиром, содержащей 1 каплю насыщ. спирт. р-ра HCl. Получают хлоргидрат диэтилкеталя **III** (**VI**), т. пл. 169—171°. Если же НВ кристаллизуют из смеси спирта с эфиром, не содержащей HCl, получают ХГ III, т. пл. 194—196°. Для получения ХГ III можно также перегнать эфирный р-р неочищ. III, синтезированного, как описано ранее, (Bolyard, McElvain, J. Amer. Chem. Soc., 1929, **51,** 922), чистый III (т. кип. 111—114°/15 *мм*) растворить в эфире и насытить HCl. 0,2 *г* ХГ III растворяют в миним. кол-ве CH_3OH, прибавляют 1 каплю CH_3OH, насыщ. HCl (газом), кипятят 2—3 мин. и осаждают эфиром 0,21 *г* **IV**, т. пл. 176—179° (из CH_3OH-эф.). Приведены частоты в ИК-спектрах ХГ **I, II,** ХГ **III, IV** и **VI.** Г. Браз

11321. Реакции 3,5-дизамещенных производных N-окиси пиридина с хлористым сульфурилом. Хертог, Хогзанд (Reactivity of 3,5-disubstituted derivates of pyridine-N-oxide towards sulphuryl chloride. Hertog H. J. den, Hoogzand C.), Recueil trav. chim., 1957, 76, № 3, 261—266 (англ.)

При нагревании N-окиси 3,5-дибромпиридина (I) с SO_2Cl_2 образуется ~ 60% 2-хлор-3,5-дибромпиридина (**II**) и ~ 40% 4-хлор-3,5-дибромпиридина (**III**). Взаимодействие N-окиси 3,5-диэтоксипиридина (**IV**) с SO_2Cl_2 при 0° приводит в основном к 2,6-дихлор-IV (**V**), наряду с некоторым кол-вом 2,4,6-трихлор-IV (**VI**); при 65° образуется только **VI.** 3,5-диэтоксипиридин (**VII**) при 0° хлорируется аналогично **IV** с образованием 2,6-дихлор-**VII** (**VIII**). Строение **V** и **VI** подтверждено восстановлением их в **VIII** и 2,4,6-трихлор-**VII** (**IX**) соответственно. Приведены спектры поглощения **VII, VIII, IX, IV,** N-окиси 2,6-дихлорпиридина и N-окиси 2,4,6-трихлорпиридина. Смесь 1,2 *г* **I** и 2,5 *мл* SO_2Cl_2 нагревают в запаянной трубке 2 часа при 110—120°, отгоняют избыток SO_2Cl_2, подщелачивают, перегоняют с паром и дистиллат экстрагируют эфиром; получают 0,79 *г* смеси хлорированных в-в, 0,15 *г* смеси встряхивают с 20 *мл* 20%-ной HCl и из нерастворившегося остатка выделяют 0,085 *г* **II**, т. пл. 42—43°; к кислому фильтрату прибавляют NH_4OH и выделяют 0,058 *г* **III**, т. пл. 95—96°, общий выход **II** и **III** 61—62%. Взаимодействием 3,5-дибромпиридина с C_2H_5ONa (Weidel H., Blau F., Monatsh. Chem., 1885, 6, 651) синтезируют **VII**, выход 20—25%, т. кип. 107°/0,7 *мм*, т. пл. 12,5—13,5°, $n^{20}D$ 1,5091; пикрат, т. пл. 124—125. Из VII известным методом (РЖХим, 1954, 14511) получен IV, т. пл. 119—120° (из лигр.). 0,7 *г* **VII** смешивают при —5° с 5 *мл* SO_2Cl_2, оставляют на 24 часа при 0°, выливают на лед, подщелачивают и экстрагируют эфиром; получают 0,735 *г* маслообразного в-ва, состоящего из исходного **VII** (60—65%) и **VIII**, выделяемого экстракцией лигроином; выход 10—15%, т. пл. 124,5—125°. Аналогично осуществляют р-цию 0,5 *г* **IV** с 4,5 *мл* SO_2Cl_2; реакционную смесь выливают на лед, подщелачивают, три раза экстрагируют эфиром (р-р 1) и остаток подвергают непрерывной экстракции эфиром (р-р 2). Р-р 1 упаривают и остаток последовательно экстрагируют петр. эфиром и толуолом (р-р 3), из петр. эфира выделяют **VI**, выход 5—10%, т. пл. 111,5—112° (из лигр.). Из 2 и 3-его р-ров выделяют **V**, выход 15—20%, т. пл. 209,5—210,5° (из толуола). Из аналогичной реакционной смеси, полученной при 65° (1,5 часа), выделяют только **VI**, выход 35%. **VI** восстанавливают небольшим избытком Fe-порошка в CH_3COOH (110°, 1,5 часа), подщелачивают и экстрагируют эфиром; получают **IX**, т. пл. 63,5—64° (из петр. эф.). Аналогично из **V** получают **VIII**. К р-ру 0,145 *г* 2-амино-3,5-диэтоксипиридина в 5 *мл* насыщ. при 0° HCl (к-ты) прибавляют р-р 0,07 *г* $NaNO_2$, оставляют на некоторое

время, подщелачивают и экстрагируют эфиром; получают 2-хлор-3,5-диэтоксипиридин, выход 75—80%, т. пл. 56—57° (из сп.). Ю. Волькенштейн

11322. Нитросоединения как амебоциды. Часть I. Соединения, родственные 2-ди-(2′-оксиэтил)-амино-5-нитропиридину. Браун, Копп, Элфик (Nitrocompounds as amoebicides. Part I. Compounds related to 2-Di-(2-hydroxyethyl)-amino-5-nitropyridine. Brown A. R., Copp F. C., Elphick A. R.), J. Chem. Soc., 1957, April, 1544—1548 (англ.)

Конденсацией 2-хлор-(**I**) и 2-бром-(**Ia**) 5-нитропиридина и соответствующих им α-, β- и γ-пиколинов с аминами (ср. Mangini, Frenguelli, Gazzeta, 1939, 69, 86) получен ряд 2-амино-5-нитропроизводных пиридинового ряда (**II**). Установлено, что стерич. факторы оказывают влияние на эту р-цию. Аналогичная конденсация протекает также с 2-бром-5-хлор-(**III**) и 2,5-дибромпиридином (**IV**). 5-йодпроизводные удалось получить лишь путем йодирования соответствующих аминов. Конденсацией **I** с этиловыми эфирами глицина (**V**), аланина и саркозина синтезированы этиловые эфиры N-(5-нитро-2-пиридил)-глицина (**VI**), -аланина (**VII**) и -саркозина (**VIII**), гидролизованные затем в соответствующие к-ты (**IX, X, XI**). Из **VI, VII** и **VIII** получены гидразиды (**XII, XIII, XIV**), а из **VI** и **VIII** — амиды (**XV, XVI**). Из соединений указанного типа только **II** ($R = R' = CH_2CH_2OH$, $R'' = H$) (**IIa**), **II** ($R = CH_2CH_2OH$, $R' = CH_2CH(CH_3)OH$, $R'' = H$) (**IIб**), **XVI** и **XIV** обладают амебоцидным действием. Смесь 39 *г* $NH_2CH_2CH_2CH_2OH$, 20 *мл* окиси этилена и 80 *мл* спирта нагревают 1 час в автоклаве при 100°; получают 35 *г* 2-оксиэтил-3-оксипропиламина (**XVII**), т. кип. 160—162°/11 *мм*. Смесь 10 *г* **XVII** и 8 *г* **Ia** нагревают 3 часа при 130°, выливают по охлаждении в избыток 2 н. HCl, фильтруют, фильтрат обрабатывают K_2CO_3 и экстрагируют этилацетатом, получают **IIб**; хлоргидрат, т. пл. 131° (из сп.-этилацетата). Аналогично получают следующие **II** (приведены R, R′, R″, т. пл. основания и т. пл. хлоргидрата в °C) C_2H_5, CH_2CH_2OH, H, —, 147—148 (из сп.); C_3H_7, CH_2CH_2OH, H, —, 153—154 (из сп.): CH_2CH_2OH, $CH_2CH_2CH_2OH$, H, 68—69, 123—124 (из сп.-этилацетата); $CH_2CH_2CH_2OH$, $CH_2CH_2CH_2OH$, H, 43—45, —; CH_2CH_2OH, CH_2CH_2OH, 3-CH_3, —, 157 (из сп.); CH_2CH_2OH, CH_2CH_2OH, 4-CH_3, —, 138—139 (из сп.-этилацетата); CH_2CH_2OH, CH_2CH_2OH, 6-CH_3, 108—109 (из сп.), —. Хлорированием 2-аминопиридина в 20%-ной H_2SO_4 и последующей перегонкой с паром получают 2-амино-5-хлорпиридин, который превращают известными методами в **III**. Аналогично получают 2-амино-5-бромпиридин (выход 49%), который превращают в **IV**. Смесь 20 *г* **III** и 24 *г* $NH(C_2H_4OH)_2$ (**XVIII**) нагревают в трубке Кариуса до 100°, осторожно перемешивают, нагревают 8 час. при 170°, выливают в избыток 4 н. NH_4OH и экстрагируют этилацетатом; получают (в виде хлоргидрата) 5-хлор-2-ди-(2′-оксиэтил)-аминопиридин, выход 12,1 *г*, т. пл. 143° (из сп., эф. и *изо*-C_3H_7OH); основание, т. пл. 23—25°. Аналогично из 6 *г* **IV** и 6 *г* **XVIII** (6 час., 170°) получают 2,6 *г* хлоргидрата 5-бром-2-ди-(2′-оксиэтил)-аминопиридина, т. пл. 145—146°. Р-р 5,3 *г* 2-ди-(2′-оксиэтил)-аминопиридина (Weiner, Kaye, J. Organ. Chem., 1949, 14, 868; РЖХим, 1956, 12912) в 25 *мл* воды и 4 *г* $(CH_3COO)_2Hg$ нагревают 2 мин. при ~ 100°, охлаждают до 70°, быстро прибавляют р-р 6,8 *г* J_2 в 30 *мл* горячего диоксана, перемешивают 45 мин. при 70°, при 0° отделяют осадок, фильтрат упаривают в вакууме, добавляют 10 *г* KJ и экстрагируют этилацетатом; получают (в виде хлоргидрата) 2-ди-(2′-оксиэтил)-амино-5-йодпиридин, выход 5,1 *г*, т. пл. 116—117° (из сп.-*изо*-C_3H_7OH); основание, т. пл. 72—73° (из бзл.). Р-р 9,2 *г* **IIa** в 200 *мл* 2 н. HCl восстанавливают 28 *г* $SnCl_2$ при 15—20° в атмосфере N_2, пропускают H_2S и фильтрат немедленно упаривают в вакууме; получают 6,8 *г* дихлоргидрата 5-амино-2-ди-(2′-оксиэтил)-аминопиридина, т. пл. 178—179,5° (из CH_3OH-*изо*-C_3H_7OH). Смесь 16,8 *г* хлоргидрата **V**, 19,2 *г* **I**, 100 *мл* спирта и безводн. CH_3COONa кипятят 3 часа, добавляют воду и осадок для удаления **I** нагревают при 100° в вакууме; получают 10,3 *г* **VI**, т. пл. 138—139° (из сп.). Аналогично получают **VII**, т. пл. 115—116°, и **VIII**, т. пл. 78—79° (из сп.). Р-р 2,25 *г* **VI** в 12,5 *мл* 4 н. HCl кипятят 1 час и подщелачивают NH_4OH до pH 4—5; получают **IX**, выход 1,6 *г*, т. пл. 205° (моногидрат; разл.; из воды); Cu-соль, т. разл. 193—194°. Аналогично получают **X**, т. пл. 175° (из CH_3OH). 2 *г* **VIII** кипятят 1 час в CH_3OH с 0,5 *г* KOH, получают **XI**, т. пл. 146° (разл.; из 10%-ного сп.); Cu-соль, т. пл. 194—195° (из воды). Суспензию 7,7 *г* **VI** в 70 *мл* насыщ. р-ра NH_3 в CH_3OH перемешивают в автоклаве 8 час. при 40° и упаривают; получают 2,15 *г* **XV**, т. пл. 213° (из воды). Аналогично получают **XVI**, т. пл. 158° (из CH_3OH). Смесь 8 *г* **VI**, 3,5 *г* $N_2H_4 \cdot H_2O$ и 30 *мл* спирта кипятят 4 часа; получают 5,1 *г* **XII**, т. пл. 212° (из воды). Аналогично получают **XIII**, т. пл. 200° (из CH_3OH), и **XIV**, т. пл. 175° (из сп.).

Ю. Волькенштейн

11323. Удобный синтез пирроколина. Бокелхейд, Фили (Convenient synthesis of pyrrocoline. Boekelheide V., Feely Wayne), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 5, 589—592 (англ.)

Нагреванием (10 час., 100°) N-окиси (**I**)-(пиридил-2)-пропанола-1 (**II**) в $(CH_3CO)_2O$ синтезирован с 71%-ным выходом 1-(пиридил-2)-1,3-диацетоксипропан, т. кип. 115—118°/0,7 *мм*, $n^{28}D$ 1,4892, пиролизом которого при 480° в атмосфере N_2 получен пирроколин (**III**), выход 47%, т. пл. 74°, гидрированный над Pd/C в спирте, содержащем 1 каплю HCl, в октагидропирроколин; пикрат, т. пл. 226°. К р-ру 137 *г* **II** в 1 *л* CH_3COOH постепенно приливают 50 *мл* 30%-ной H_2O_2, нагревают 2 часа при 80°, повторяют операцию, приливают 0,1 *л* H_2O_2, нагревают 8 час. при 80°, р-р концентрируют, остаток растворяют в 1 *л* воды, пропускают через 500 *г* ионообменной смолы (Amberlite-IRA-400-OH), отгоняют воду, продукт перегоняют и получают **I**, выход 77%, т. пл. 52—54° (из этилацетата). Приведены кривые ИК- и УФ-спектров **III**. Л. Щукина

11324. Усовершенствованный синтез 4-этилпиридина. Уилберт, Рейк, Тененбаум (Improved synthesis of 4-ethylpyridine. Wilbert Godfrey, Reich Leo, Tenenbaum Leon E.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 6, 694—695 (англ.)

Описано два варианта усовершенствованного синтеза 4-этилпиридина (**I**) (РЖХим, 1954, 32384): а) к 200 *г* C_5H_5N прибавляют 600 *мл* $(CH_3CO)_2O$ (**II**) и при 80° присыпают за 1 час 165 *г* 98,5%-ного Fe-порошка. Затем при т-ре ≤ 97° приливают за 30 мин. 30 *мл* воды, при 80—90° присыпают за 30 мин. 103 *г* Fe-порошка, поднимают т-ру за 30 мин. до 136° и кипятят 1,5 часа. К реакционной смеси при т-ре ≤ 110° осторожно приливают 500 *мл* воды, прибавляют 50%-ный р-р NaOH до pH 9,5—10 и перегоняют с паром. В дистилляте отделяют маслянистый слой, водн. слой насыщают K_2CO_3, извлекают C_6H_6, объединяют вытяжки с маслянистым слоем и фракционируют. Выход **I** 45,5%, т. кип. 160—167°, $n^{23}D$ 1,500. б) 100 *г* C_5H_5N и 300 *мл* **II** нагревают до 80°, присыпают за 30 мин. 84 *г* Fe-порошка, выдерживают 1,5 часа при 80°, прибавляют 30 *мл* CH_3COOH и присыпают за 30 мин. 42 *г* Fe-порошка. Затем приливают 150 *мл* **II**, выдерживают 1 час при 137°, снова приливают 100 *мл* **II** и при

127—136° присыпают за 30 мин. 50 *г* Fe-порошка. Густую смесь энергично перемешивают 30 мин., разбавляют 60 *мл* CH_3COOH, присыпают за 30 мин. при 136° 25 *г* Fe-порошка и кипятят 1 час. После прибавления воды и 50%-ного р-ра NaOH дальнейшая обработка производится как выше. Выход I 70,5%. Г. Браз

11325. О нитровании 2-аминопиридинкарбоновой-3 кислоты. Боярская-Далиг (O nitrowaniu kwasu 2-amino-3-pirydynokarboksylowego. Bojarska-Dahlig Halina), Roczn. chem., 1956, 30, № 2, 493—498 (польск.; рез. англ.)

При нитровании 2-аминопиридинкарбоновой-3 к-ты (I) образуется 2-нитраминопиридинкарбоновая-3 к-та (II), которая довольно легко перегруппировывается в 2-амино-5-нитропиридинкарбоновую-3 к-ту (III). 0,02 моля I растворяют в 16 *мл* конц. H_2SO_4 и при 0° прибавляют 5 *мл* HNO_3 (*d* 1,5). Через 15 мин. реакционную смесь выливают в 50 *мл* воды и охлаждают льдом; выход II 98,4%, т. пл. 185° (разл.). Для доказательства строения 0,1 моля II в 230 *мл* HCl (*d* 1,15) нагревают 2 часа при ~ 100° с 5,5 *г* гранулированного Sn, декантируют, упаривают почти досуха, остаток растворяют в 200 *мл* воды и пропускают H_2S. Из фильтрата выделяют I, выход 43,4%, т. пл. 308—310° (разл.; из воды). 0,1 моля II нагревают 20 мин. при 100° с 20 *мл* конц. H_2SO_4, выливают в воду и после растворения отфильтрованного осадка в воде, нейтр-ции $NaHCO_3$ и подкисления конц. HCl получают III, которую очищают растворением в разб. р-ре NaOH с последующим осаждением HCl (к-той) при pH 5, т. пл. 318—319° (разл.); сульфат, т. пл. 233—235° (разл.), и нитрат, т. пл. 285° (разл.), гидролизуются при действии воды. При нагревании (300—305°/2 *мм*, 30 мин.) III декарбоксилируется и превращается в 2-амино-5-нитропиридин, выход 83,5%, т. пл. 186—187° (очистка возгонкой). Ag-соль III (из 0,01 моля III) кипятят 6 час. с 5 *мл* C_2H_5J в 20 *мл* C_6H_6, фильтруют и из фильтрата выделяют этиловый эфир III, выход 30,8%, т. пл. 193—194° (разл.; из 80%-ного сп.). Попытки продиазотировать III не удались. W. Lewenstein

11326. Восстановление четвертичных солей пиридина боргидридом натрия. Ферлес (Redukce kvartérních pyridiniových solí borohydridem sodným. Ferles Miloslav), Chem. listy, 1957, 51, № 3, 474—478 (чешск.)

При восстановлении галоидных солей N-метилпиридиния (I), -2, -3 и -4-пиколиния (II, III, IV) и -2,6-лутидиния (V) образуется смесь тетрагидро- и гексагидропроизводных, состав которых находится в согласии с представлением, что восстановление начинается присоединением гидридного аниона в положении 1,2 (образование тетрагидропроизводного) или 1,4 (гексагидропроизводное и продукты расщепления). Отношение 1,2 к 1,4 присоединения понижается для 2-замещ. и повышается для 4-замещ. (перечисляется в-во, отношение): йодистый-I, 4,3; бромистый-I, 6,4; йодистый-II, 2,8; бромистый-II, 1,9; йодистый-III, 4,1; йодистый-IV, 12,5; йодистый-V, 0,6. Это отношение было установлено, с одной стороны, гидрогенизацией, с другой стороны, получением дибромида. Продукты идентифицируют сравнением с аутентичными пробами. Результаты отвечают восстановлению HCOOH по Лукешу и др. (РЖХим, 1957, 51256). Йодистый-II (в качестве примера) растворяют в воде, подщелачивают NaOH и восстанавливают $NaBH_4$ при перегонке с водяным паром. В дистилляте титрованием определяют общий выход (82,8%), из продукта удаляют бензолсульфохлоридом нетретичные основания, очищ. смесь оснований (часть) гидрируют на PtO_2 и из продукта осаждают пикрат, т. пл. 236°; из другой части Br_2 в HBr (к-те) получают 4,5-дибромидгидробромид, т. пл. 196°, и из него Zn в воде выделяют 1,2,3,6-тетрагидрооснование; пикрат, т. пл. 227°. Подобным же способом получают пикраты 1,2,5,6-тетрагидропроизводных из I (т. пл. 201°), III (т. пл. 105°) и IV (т. пл. 146°). Далее пикраты гексагидропроизводных из I, т. пл. 221°; III, т. пл. 166—167°; IV, 181—182°; а 3,4-дибромиды — гидробромиды из I, т. пл. 191°; III, 178°; и IV, 176°. 1-метилпиперидин получают для сравнения восстановлением N-метилглутаримида $LiAlH_4$, кипячением 18 час. в эфире, т. кип. 103—105°/744 *мм*, выход 62%, пикрат, т. пл. 221°. 1,4-диметилпиперидин получен нагреванием (200°, 2 часа) 4-пипеколинхлоргидрата с параформальдегидом; пикрат, т. пл. 180°. Jan Kovář

11327. Окисление триацилпиридоксамина азотистой кислотой. Сакураги, Куммеров (Nitrous acid oxidation of triacyl pyridexamine. Sakuragi Taketami, Kummerow Fred A.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 7, 825—827 (англ.)

Сопоставление содержания N в продукте окисления (ПО) N,O,O-трипальмитоилпиридоксамина (I) азотистой к-той, полученном ранее (РЖХим, 1957, 11861) и принятом за смесь моно- и дипальмитоилпиридоксина, с результатами микробиологич. оценки ПО показало, что ПО представляет собой пиридоксин (II) в виде ацильного производного и не содержит пиридоксамина (III). Этот вывод подтверждается хроматографией на бумаге. При кипячении (30 мин.) триацетил-III (IIIа), тридеканоил-III (IIIб), трибензоил-III (IIIв), три-(*п*-нитробензоил)-III (IIIг) и I со смесью *изо*-$C_5H_{11}ONO$ и лед. CH_3COOH (1 : 2 по объему) (АК) ацилированная аминогруппа нацело замещается на гидроксил. Продукт гидролиза триацил-III, образовавшийся после кипячения (30 мин.) с 2 н. спирт. KOH, как показывает хроматография на бумаге, содержит III и фракцию с высоким R_f, вероятно, N-моноацил-III. Если триацил-III перед гидролизом кипятить 45 мин. с АК, после гидролиза удается обнаружить только II. Окисление действием HNO_2 в более мягких условиях приводит к смеси III, N-моноацил-III и II. N-нитрозо-N,O,O-триацил-III, возможный, хотя и невыделенный продукт р-ции, предположительно образующийся при действии АК на триацил-III, в соответствии с данными опубликованной ранее работы (РЖХим, 1954, 32327) должен был бы превратиться в триацил-II. Однако трипальмитоил-II (IIа) не изменяется при кипячении с АК. Это показывает, что ПО образуется не через IIа, а каким-то другим путем. Отмечено, что в отличие от I, неацилированный II, III, а также пиридоксаль, содержащиеся в щел. гидролизате IIIб, полностью разрушаются при кипячении с АК (1 час). По-видимому, во избежание разрушения витамина B_6 необходимо защитить HO-группу в положении 3 или $HOCH_2$-группу в положении 5 или обе эти группы. Для получения IIIа ~ 50 *мг* дихлоргидрата III кипятят 1,5 часа со смесью 2,5 *мл* лед. CH_3COOH и 2,5 *мл* $(CH_3CO)_2O$, р-ритель удаляют в вакууме насколько возможно полно, остаток растворяют в нескольких *мл* абс. CH_3OH и приливают абс. эфир, содержащий безводн. HCl; IIIа, т. пл. 129—130°. Остальные триацил-III получены действием хлорангидридов к-т на дихлоргидрат III; IIIб, т. пл. 86,5—87,5° (из абс. CH_3OH), IIIв, т. пл. 131—133° (из 60%-ного сп.), IIIг, т. пл. 202—203° (из NC_5H_5-CH_3OH). Для микробиологич. оценки ацилированного II или его производных 0,05—10 *мг* в-ва гидролизуют кипячением (30 мин.) с 0,5—10 *мл* 2 н. спирт. KOH, охлаждают, нейтрализуют по фенолфталеину, нацело удаляют спирт в вакууме, остаток извлекают горячей водой и р-р доводят до определенного объема. Выход II из его триацильных производных колич., выход III из I и IIIб 14—26%, но возрастает в последнем случае до 70%, если перед гидролизом кипятить IIIб с АК (1 час.). Г. Браз

11328. Гидразид. IV. Синтез некоторых анилов — производных *п*-аминоацетофенона и соответствующих изоникотиноилгидразонов. **Георгиу, Будяну, Будяну** (Hidrazide IV. Prepararea unor cetone azometinice derivate din *p*-aminoacetofenonă şi a isonicotinoilhidrazonelor corespunzătoare. Gheorghiu C. V., Budeanuu C. H., Budeanu Elena), An. ştiinţ Univ. Iaşi. Sec. I, 1955, 1, № 1-2, 301—307 (рум.; рез. русск., франц.)

При взаимодействии анилов (образующихся из *п*-аминоацетофенона (I) и ароматич. альдегидов) с изоникотиноилгидразином (II) в кипящем спирте (1—2 мин.) вместо ожидаемых изоникотиноилгидразонов анилов получаются изоникотиноилгидразоны исходных альдегидов и I. Однако при действии салицилового альдегида (III) на изоникотиноилгидразон I в вышеуказанных условиях удается получить изоникотиноилгидразон соответствующего анила, т. пл. 211—212° (из сп.). Спирт. р-р 2 *г* I и 2,64 *г* коричного альдегида кипятят несколько минут, выделяют *п*-циннамилиденацетофенон, т. пл. 128—129° (из сп.). Аналогично из I получают следующие анилы (приведены исходные альдегиды, т. пл. в °С анила (из сп.)): *п*-диметиламинобензальдегид, 176—177; анисовый альдегид, 125—126; III, 114—116; пиперональ, 147. При р-ции 2 молей пиперонала с 1 молем I образуется 4'-(3'',4''-метилендиоксибензилиденамино)-3,4-метилендиоксихалкон, т. пл. 189° (из пиридина). 1,35 *г* I и 1,37 *г* II в спирте кипятят 10—15 мин., получают изоникотиноилгидразон I, т. пл. 224—225 (из сп.). Сообщение III см. РЖХимБх, 1956, 16014.

С. Завьялов

11329. Изохинолиновые аналоги-4-(*п*-диметиламиностирил)-хинолина. **Банер, Вильсон, Уэст, Браудер, Гон, Кук, Фейн, Франклин, Майерс** (Isoquinoline analogs of 4-(*p*-dimethylaminostyryl) quinoline. Bahner Carl Tabb, Wilson Joan, West Mary, Browder George, Goan J. C., Cook Clarence, Fain John, Franklin Edgar, Myers Albert), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 6, 683—684 (англ.)

В связи с тем, что 4-(*п*-диметиламиностирил)-хинолин (I) и его йодметилат (Ia) в эксперименте на крысах подавляют рост лимфомы 8, синтезированы изохинолиновые аналоги: I 1-(*п*-диметиламиностирил)-изохинолин (IIa), 1-(*п*-диэтиламиностирил)-изохинолин (IIб), 1-(*п*-N-морфолиностирил)-изохинолин (IIв) и 3-(*п*-диметиламиностирил)-изохинолин (IIг). Смесь 0,105 моля 1-метилизохинолина (III), 0,9 моля *п*-$(CH_3)_2NC_6H_4CHO$ (IV) и 0,039 моля $ZnCl_2$ нагревают 6 час. при 200°, растворяют в $CHCl_3$, промывают р-ром NaOH и водой, отгоняют $CHCl_3$ и затем в вакууме — избыток IV, остаток растворяют в C_6H_6, удаляют примеси прибавлением изопропилового эфира и выделяют из р-ра IIa, выход 10%, т. пл. 118° (из этилацетата). Аналогично при нагревании 0,07 моля III, 0,13 моля *п*-$(C_2H_5)_2NC_6H_4CHO$ и 0,07 моля $ZnCl_2$ (115—120°, 24 часа) получен IIб, остаток после удаления избытка альдегида растворяют в спирте, прибавляют воду и р-р выдерживают несколько дней в рефрижераторе. Выход IIб 24%, т. пл. 93° (из сп. и *изо*-C_6H_{14}). Смесь 0,131 моля III и 0,131 моля *п*-(N-морфолино)-бензальдегида нагревают 2,5 часа при 270—275° с удалением паров воды, выход IIв 14%, т. пл. 149° (из этилацетата, из изопропилового эфира, из *изо*-C_6H_{14} и из CH_3OH). IIг легко получается из его йодметилата по методу Эрленмейера и др. (Helv. chim. Acta, 1948, 31, 1978). Синтез IIa этим путем протекает труднее, получить I из Ia не удалось. Смесь 0,03 моля 4-метилхиназолина, 0,058 моля IV и 0,016 моля $ZnCl_2$ нагревают 24 часа при 120°, реакционную смесь извлекают $CHCl_3$, остаток обрабатывают конц. р-ром NH_4OH (4 дня), промывают водой, сушат и извлекают технич. метилпентаном в аппарате Сокслета, выход 4-(*п*-диметиламиностирил)-хиназолина (V) 12%, т. пл 138° (из CH_3OH). IIa, б, г и V менее активны при лимфоме 8, чем I. Йодметилаты IIa — г и V по активности уступают своим основаниям. Введение в II морфолинового остатка взамен диалкиламиноалкильного остатка понижает токсичность и вместе с тем активность при лимфоме 8.

Г. Браз

11330. Алкилакридоны и их превращения. II. Получение 3-хлор-7-метокси-10-винилакридона. **Михантьев Б. И., Скляров В. А.,** Ж. общ. химии, 1957, 27, № 6, 1697—1698

В продолжение опубликованной ранее работы (РЖХим, 1957, 911) синтезирован 3-хлор-7-метокси-10-винилакридон (I). 30 *г* 3-хлор-7-метоксиакридона в 250 *мл* *изо*-C_4H_9OH при действии ацетилена под давлением в присутствии 5 *г* порошкообразного KOH (160—180°, 18—40 *ат*, 5—6 час.) дают I с выходом 95%, т. пл. 232° (из бзл. или сп.). Одновременно с хорошим выходом образуется винилизобутиловый эфир. Для доказательства строения I прогидрирован в диоксане над скелетным Ni (~20°, 6—7 час.) и из фильтрата реакционного р-ра осажден водой 3-хлор-7-метокси-10-этилкридон, выход почти колич., т. пл. 225° (из сп.).

Г. Браз

11331. Синтетические обезболивающие вещества. II. Получение и реакции некоторых гидрированных производных 1-фенилизохинолина. **Михайлишин, Йилек** (Synthetická analgetika. II. Příprava a reakce některých hydrovaných derivátů 1-fenylisochinolinu. Mychajlyszyn Vladimír, Jílek Jiří O.), Chem. listy, 1956, 50, № 12, 2011—2017 (чешск.)

Взаимодействием йодметилата 5,6,7,8-тетрагидроизохинолина с C_6H_5MgBr (при ~ 20°, в эф.) получен 1-фенил-2-метил-1,2,5,6,7,8-гексагидроизохинолин (I), выход 28%, т. кип. 140—143°/0,8 *мм*. Бензоилированием циклогекса-1-енилэтиламина в 20%-ном р-ре NaOH синтезирован N-(β-циклогекс-1-енил)-бензамид (II), выход 98%, т. пл. 78° (из сп.; здесь и далее т-ры плавления исправлены). При циклизации II действием P_2O_5 (0,5 часа, при ~ 100°) получена смесь оснований (выход 66%), которая превращена в смесь пикратов; из последней механич. путем (благодаря различной форме кристаллов) выделены пикрат 1-фенил-3,4,5,6,7,8-гексагидроизохинолина (III), т. пл. 122—123°, и пикрат кислородсодержащего основания $C_{15}H_{21}ON$ (IV, основание V) (вероятно, 1-фенил-10-окси-1,2,3,4,5,6,7,8,9,10-декагидроизохинолина), т. пл. 153—154°. Из р-ра оснований в смеси C_6H_6-петр. эфир (1 : 1) при хроматографировании на Al_2O_3 выделены фракции, из которых получены IV; пикрат $C_{21}H_{20}O_8N_4$, т. пл. 131° (VI, основание), и пикрат $C_{21}H_{20}O_8N_4$, т. пл. 191°; последние два пикрата принадлежат изомерным основаниям, отвечающим ф-ле $C_{15}H_{17}ON$. При гидрировании VI в CH_3OH над Pt (из PtO_2) получен V, идентифицированный в виде IV. Йодметилат, полученный из VI и CH_3J, при стоянии 12 час. дает после гидрирования над Pt (из PtO_2) в смеси CH_3OH-20%-ный р-р NaOH основание, пикрат которого $C_{22}H_{26}O_8N_4$ имеет т. пл. 180° (из сп.). При циклизации II путем кипячения 4 часа с $POCl_3$ в C_6H_6 получена смесь оснований, из которой выделен III наряду с гидрирования над скелетным Ni в CH_3OH получено небольшим кол-вом IV. Из 6 *г* смеси оснований после 3,5 *г* смеси оснований, т. кип. 128—133°/0,5 *мм*, из которой после превращения в пикраты выделены путем дробной кристаллизации из спирта следующие в-ва: 1 *г* IV, 0,5 *г* III и 0,7 *г* пикрата 1-фенил-1,2,3,4,5,6,7,8-октагидроизохинолина, т. пл. 130—132°. Гидрированием р-ра I в CH_3OH над Pt (из PtO_2) синтезирован

1-фенил- 2- метил- 1,2,3,4,5,6,7,8- октагидроизохинолин (VII), выход 65%, т. кип. 125—130°/0,2 *мм*; пикрат, т. пл. 224—226 (VIII) (из сп.). Йодметилат, полученный из неочищ. продукта циклизации II, дает после гидрирования над скелетным Ni в метанольном р-ре KOH смесь оснований, выход 40%, т. кип. 120—140°/0,5 *мм*, из которой выделено 15% IV и 75% VIII. Из р-ра смеси оснований в петр. эфире хроматографированием на Al_2O_3 выделен VII в индивидуальном состоянии. VII и VIII неидентичны с основанием (и его пикратом), полученными взаимодействием N-бензилиденциклогексенилэтиламина и диметилсульфата (Grewe и др., Chem. Ber., 1948, 81, 279; РЖХим, 1954, 16315), которым авторы приписывают то же строение. Попытка превращения VII (а также соединения немецких авторов) в N-метил-10-норморфинан посредством нагревания 60 час. с H_3PO_4 при 140—150° не привела к положительному результату. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 30811. Antonin Emr

11332. Синтез *транс* $\Delta^{6,7}$-октагидроизохинолина. Гержманек, Троянек (Synthesa *trans*-$\Delta^{6,7}$-oktahydroisochinolinu. Heřmánek Stanislav, Trojánek Jan), Chem. listy, 1957, 51, № 3, 539—542 (чешск.)

350 *г* Na-соли этилового эфира дикарбэтоксиглутаконовой к-ты (I — эфир) взбалтывали 20 час. с 350 *мл* конц. HCl и 1,5 *л* воды. Полученные 272 *г* I кипятили 3—5 час. с 300 *мл* воды, 300 *мл* спирта и 600 *мл* конц. HCl, выпарили досуха, удалили воду азеотропич. перегонкой и этерифицировали к-ту нагреванием (~ 100°, 10 час.) с 300 *мл* CH_3OH и 7 *мл* H_2SO_4 в 700 *мл* дихлорэтана: получили метиловый эфир глутаконовой к-ты (II), выход 58%, т. кип. 104—107°/8 *мм*. 200 *мл* бутадиена, 100 *г* I и 0,25 *г* пикриновой к-ты нагревали (140—150°, 5 час., 40 *ат*), перегонкой получили диметиловый эфир *транс*-$\Delta^{4,5}$-тетрагидрогомофталевой к-ты (III — к-та), выход 33%, т. кип. 103°/0,4 *мм*, $n^{20}D$ 1,4696. При кипячении 2 часа 66,5 *г* эфира III с 500 *мл* 10%-ного NaOH выделили III, выход 44,8 *г*, т. пл. 154—155° (из воды), которая количественно образовалась при кипячении ангидрида III (IV) с водой или же при кипячении имида III (V) с 10%-ным NaOH. Нагреванием 2 часа 4 *г* III с 40 *мл* C_6H_6 и 12 *г* CH_3COCl получили IV, выход 97%, т. пл. 167—168° (из бзл.). Р-р 3,25 *г* IV в 35 *мл* 28%-ного водн. NH_3 нагревали (~ 100°, 45 мин.), образовавшуюся амидокислоту выделили и после сушки кипятили 2 часа с 60 *мл* C_6H_6 и 15 *мл* $(CH_3CO)_2O$, получили 1,8 *г* V, т. пл. 236—238° (разл.; из CH_3OH). Гидрирование эфира III в абс. CH_3OH над 5%-ным Pd/Al_2O_3 приводит к диметиловому эфиру *транс*-гексагидрогомофталевой к-ты (VI — к-та), выход 91,5%, т. кип. 98—99°/0,8 *мм*. VI (р-р NaOH), выход 73,2%, т. пл. 160—162° (вода). Аналогично из V получили имид VI, выход колич., т. пл. 187—188° (из CH_3OH). После восстановления V кипячением 25 час. с большим избытком $LiAlH_4$ в тетрагидрофуране выделили в виде пикрата *транс*-$\Delta^{6,7}$-октагидроизохинолин, т. пл. 161,5—162,5° (из воды); основание (VII), т. кип. 91—92°/11 *мм*, $n^{20}D$ 1,5031. При гидрировании хлоргидрата VII в воде на 5%-ном Pd/Al_2O_3 выделили в виде пикрата *транс*-декагидроизохинолин, т. пл. 176,5—177,5° (испр., из CH_3OH), который получили также после восстановления имида VI с помощью $LiAlH_4$ в эфире (20 час.). J. Plešek

11333. Перегруппировка N-окисей изохинолина. Робисон, Робисон (The rearrangement of isoquinoline-N-oxides. Robison Michael M., Robison Bonnie L.), J. Organ. Chem., 1956, 21, № 12, 1337—1341 (англ.)

Найдено, что при кипячении N-окиси изохинолина (I) с $(CH_3CO)_2O$ (II) образуется 1-оксиизохинолин (III) и, частично, 4-оксиизохинолин (IV); N-окись 3-метилизохинолина (V) в этих условиях дает 1-окси-3-метилизохинолин (VI) и 4-окси-3-метилизохинолин (VII). В обоих случаях образование 3-окси- или 3-оксиметильных производных не констатировано. Высказано мнение, что р-ция идет через стадию образования 1,2-дигидро-1,2-диацетоксиизохинолина, который отщепляет CH_3COOH, давая нестойкий ацетат III, либо теряя ацетатион и вновь присоединяя его, превращается в ацетат IV (VIII). При взаимодействии III с II и C_6H_5COCl (в пиридине) получены соответственно N-ацетилизокарбостирил (IX) и N-бензоилизокарбостирил (X), что подтверждено ИК-спектрами. Действием II на IV удалось синтезировать VIII, который легко гидролизуется щелочами и к-тами. ИК-спектром подтверждено, что при бензоилировании 2-пиридона по Чичибабину (ЖРФХО, 1925, 56, 153) образуется O-бензоилоксипиридин. Смесь 64,5 *г* свежеперегнанного изохинолина, 150 *мл* лед. CH_3COOH и 50 *мл* 30%-ной H_2O_2 (XI) нагревают 12 час. при 60—70° добавляют 40 *мл* XI, нагревают еще 3 часа, летучие в-ва отгоняют в вакууме, к остатку добавляют 50 *мл* воды, упаривают, остаток обрабатывают K_2CO_3 и извлекают $CHCl_3$, получают I, выход 63%, т. пл. 103,5—106,5° (гемигидрат; из этилацетата); пикрат, т. пл. 165,5—166,5° (из водн. сп.). Аналогично получают V, выход 69%, т. пл. 136—138° (из бзл.-циклогексана). Смесь 18,12 *г* дигидрата I и 150 *мл* II кипятят 5 час., отгоняют в вакууме II и фракционируют остаток; фракцию с т. кип. ~ 142°/0,9 *мм* нагревают 40 мин. с 4 *г* NaOH в 75 *мл* воды и оставляют на ~ 12 час. при ~ 20°, получают III, выход 53%, т. пл. 208—209° (из воды с небольшим кол-вом спирта, после возгонки при 150°/0,2 *мм*). При насыщении фильтрата от III CO_2 получают IV, выход 8,9%, т. пл. 223—225° (разл.; из CH_3CN); бензоат, т. пл. 109—110° (из циклогексана). Аналогично взаимодействием V с II получают фракцию с т. кип. 220°/2,5 *мм*, которую кипятят 1 час с 5%-ной HCl, получают VI, выход 43%, т. пл. 210,5—212,5° (из водн. сп.); из фильтрата выделяют VII, выход 8,5%, т. пл. 178,5—180° (разл.; из бзл.). Кипячением III с II синтезирован IX, выход 99,7%, т. пл. 84—86° (из циклогексана). IX образуется также при взаимодействии Ag- или Na-соли III с CH_3COCl. При кипячении (5 час.) IV с II получают VIII, выход 66,3%, т. кип. 135—139°/1 *мм*, т. пл. 55—55,5° (из петр. эф.). Приведены ИК-спектры для IV, VIII, IX и X. А. Кост

11334. Синтез замещенных 1-бензил-3,4-дигидроизохинолинов. Горбачева И. Н., Варнакова Л. П., Монич Н. В., Поляченко В. М., Романова А. С., Тульчинская Л. С., Шварцберг М. С., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 8, 2276—2282

Ацилированием 4-оксифенилуксусной к-ты (I) или ее эфира (II) и конденсацией II с CH_3OCH_2Cl в CH_3OH в присутствии CH_3ONa или I с $ClCOOCH_3$ в щел. р-ре получены производные I: *n*-RO · $C_6H_4CH_2COOR'$ (IIIа — д) (перечисляются R, R′, выход в % и т. пл. в °С или т. кип. в °С/*мм* соответствующих соединений): а, $COCH_3$, CH_3, 70, 139—140/4; б, COC_6H_5, H, 92,4, 154—155 (из CH_3OH); в, COC_6H_5, CH_3, 98,3, 61—62 (из сп.); г, CH_2OCH_3, CH_3, 66,6, 120—123/1; д, $COOCH_3$, H, 82,7, 96—97 (из бзл.); IIIб, г, д, метиловый эфир 3,4-диметокси-5-бромфенилуксусной к-ты и 4-хлор- или 4-нитрофенилуксусные к-ты превращены в β-(3-метокси-4-бензилокси)-фенилэтиламиды 4-бензоилокси- (IVа) (здесь и далее указаны выход в % и т. пл. в°С): 73,4, 142—143 (из сп.); 4-метоксиметокси-(IVб) 23,6, 96—97 (из 80%-ного сп.); 4-карбметокси-(IVв) 44, 102—104 (из этилацетата); 3,4-диметокси-5-бром-34,2, 125—127 (из сп.); 4-хлор-72, 124—125 (из CH_3OH) или 4-нитро-(IVг) 51,7, 132—133 (из сп.) фенилуксусных

к-т **IVб, в, г** действием $POCl_3$ и PCl_5 в $CHCl_3$ или $POCl_3$ в толуоле циклизованы в хлоргидраты (ХГ) 1-(4-метоксиметоксибензил)-(58, 205—207), 1-(4-карбметоксибензил)-(86, 146—147) и 1-(4-нитробензил)-(85, 205—207)-6-метокси-7-бензилокси-3,4-дигидроизохинолинов; аналогично получены 1-(3-бром-4-метоксибензил)-[ХГ, т. пл. 207—208 (разл.); пикрат, т. пл. 185—186 (разл.)] и 1-(3,4-диметокси-5-бромбензил)-(пикрат, т. пл. 193—194°)-6-метокси-7-бензилокси-3,4-дигидроизохинолины. **IVа** при циклизации превращается в ХГ 1-фенил-6-метокси-7-бензилокси-3,4-дигидроизохинолина, т. пл. 212—213°. При р-ции **IIIа**, в с β-(3-метокси-4-бензилокси)-фенилэтиламином вместо ожидаемых амидов 4-ацетокси- и 4-бензоилоксифенилуксусных к-т образуются β-(3-метокси-4-бензилокси)-фенилэтиламиды уксусной и бензойной кислот.

Л. Щукина

11335. **Синтез многочисленных азотсодержащих циклических соединений. I. Производные 2-изопропил-5-метилгексаметиленимина. II. Производные 1-метилгексаметиленимина и 1-метилгептаметиленимина.** Лу Ци-жун, Блик (氮大圜化合物的合成.I.2-異丙基-5-甲基氮七圜的衍生物.II.1-甲基氮七圜與1-甲基氮八圜的衍生物. 陸啓榮, F. F. Blicke).化學學報, Хуасюэ сюэбао, Acta chim. sinica, 1956, 22, № 6, 507—512; 513—523 (кит.; рез. англ.)

I. Синтезирован ряд производных 2-изопропил-5-метилгексаметиленимина (**Iа — ж**). Исходя из ментола по аналогии с ранее описанным методом (Wallach, Tuttle, Liebigs, Ann. Chem., 1893, 277, 157) получен 2-изопропил-5-метил-7-кетогексаметиленимин, который $LiAlH_4$ восстановлен до **Iа**, выход 90%, т. кип. 84,5—85,5°/15 *мм*; хлоргидрат (ХГ), т. пл. 150—150,5°. С хлоралем **Iа** дает **Iб**, выход 90%, т. кип. 87—88°/2 *мм*; **Iб** восстановлен $LiAlH_4$ до **Iв**, выход 85%, т. кип. 102—104°/56 *мм*; ХГ т. пл. 145—146°. Взаимодействием **Iа** с CH_2ClCH_2OH получен **Iг**, выход 52%, т. кип. 85—87°/2 *мм*; йодметилат (ИМ), т. пл. 206—207°. С $SOCl_2$ **Iг** дает ХГ дает ХГ **Iд**, выход 70%, т. пл. 188—189°, а с n-$O_2NC_6H_4COCl$ (**II**) — ХГ **Iе**, выход 90%, т. пл. 165—167°. Восстановлением ХГ **Iе** получен ХГ **Iж**, выход 94%, т. пл. 186—187°. Местным анестезирующим действием **Iж** не обладает.

II. Получен ряд производных гекса-(**IIIа — ж**) и гептаметиленимина (**IVа — е**). Взаимодействием циклогексанона с $(COOC_2H_5)_2$ получен этиловый эфир 2-кетоциклогексилглиоксиловой к-ты, который при нагревании со смесью Fe и стекла (в порошке) теряет CO, превращаясь в 2-карбэтоксициклогексанон (**V**), т. кип. 108—112°/12 *мм*. По Шмидту **V** переведен в 2-карбэтокси-7-кетогексаметиленимин (**VI**), выход 54%, т. кип. 127—129°/1 *мм*, т. пл. 49—51°. **VI** был

$$\overline{R'CHCH_2CH_2CHR''CH_2CH_2NR}\ \ I,\ III;\quad \overline{R'CH(CH_2)_6NR}\ \ IV$$

I R′ = *изо*-C_3H_7, R″ = CH_3; **а** R = H, **б** R = CHO, **в** R = CH_3, **г** R = CH_2CH_2OH, **д** R = CH_2CH_2Cl, **е** R = n-$O_2NC_6H_4COOCH_2CH_2$, **ж** R = n-$H_2NC_6H_4COOCH_2CH_2$; **III** R″=H; **а** R = H, R′ = CH_2OH; **б** R = $C_6H_5COCH_2CH_2$, R′ = CH_2OH; **в** R = CHO, R′ = CH_2OH; **г** R = CH_3, R′ = CH_2OH, **д** R = CH_3, R′ = n-$O_2NC_6H_4COOCH_2$-, **е** R = CH_3, R′ = n-$H_2NC_6H_4COOCH_2$; **ж** R = CH_3, R′ = $(C_6H_5)_2$-$CHOCH_2$; **IVа** R = H, R′ = CH_2OH; **б** R = CHO, R′ = CH_2OH; **в** R = CH_3, R′ = CH_2OH; **г** R = CH_3, R′ = n-$O_2NC_6COOCH_2$; **д** R = CH_3, R′ = n-$H_2NC_6H_4COOCH_2$; **е** R = CH_3, R′ = $(C_6H_5)_2CHCOOCH_2$

гидролизован до α-аминопимелиновой к-ты, выход 28%, т. пл. 223—224°. Восстановлением **VI** с помощью $LiAlH_4$ получен **IIIа**, выход 75%, т. кип. 118—120°/15 *мм*; ХГ, т. пл. 129—130°. ХГ **IIIа** с CH_2O и $C_6H_5COCH_3$ дает ХГ **IIIб**, выход 43%, т. пл. 138—139. Р-цией **IIIа** с хлоралем получен **IIIв**, выход 89%, т. кип. 133—136°/0,05 *мм*, который $LiAlH_4$ восстановлен до **IIIг**, выход 90%, т. кип. 106—109°/16 *мм*; ИМ, т. пл. 235—237°. Взаимодействием **IIIг** с **II** получен ХГ **IIIд**, выход 95%, т. пл. 159—160%. Последний восстановлен над Pt (из PtO_2) до ХГ **IIIе**, выход 93%, т. пл. 213—215°. С $(C_6H_5)_2CHBr$ **IIIг** дает **IIIж**, выход 60%, т. кип. 145—147°/0,01 *мм*; ХГ, т. пл. 154—155°; бромметилат (БМ), т. пл. 164—166°. По аналогичной схеме, исходя из циклогептанона, синтезированы: 2-карбэтоксициклогептанон; 2-карбэтокси-8-кетогептаметиленимин, выход 50%, т. пл. 96—98°; **IVа**, выход 70%, т. кип. 118—120°/10 *мм*; ИМ, т. пл. 238—239; **IVб**, выход 80%, т. кип. 162—165°/3 *мм*, т. пл. 84—85°; **IVв**, выход 82%, т. кип. 112—114°/11 *мм*; ИМ, т. пл. 234—235°; ХГ **IVг**, выход 95%, т. пл. 123—125°; ХГ **IVд**, выход 95%, т. пл. 203—205°; БМ **IVе**, выход 50%, т. пл. 132—134°. Были испытаны **IIIж** на антигистаминную, **IIIе** и **IVд** — на местную анестезирующую и БМ **IVе** — на антиспазматич. активность. Активен лишь **IIIе**, однако он вызывает раздражение.

Р. Журин

11336. **Синтез солей 4-алкил-1-азадегидрохинолизиния.** Несмеянов А. Н., Рыбинская М. И., Бельский Н. К., Докл. АН СССР, 1957, 113, № 2, 343—346

Конденсацией α-аминопиридина (**I**) с β-кетоацеталями $(R'O)_2CHCH_2COR$ (**II**) получен ряд 2-ацилацетальаминопиридинов (**III**). Под действием конц. к-т (лучше HBr и $HClO_4$) **III** с R = алкил циклизуются с образованием солей 4-алкил-1-азадегидрохинолизиния (**IV**). В случае **III** (R = C_6H_5) (**IIIа**) циклизация не идет, в этом случае образуется соль **I** и $C_6H_5COCH_3$

(под действием водн. к-ты) или бромгидрат **I** и трибензоилбензол (под действием газообразного HBr в эфире). Строение **IV** подтверждено их расщеплением до **III** под действием щелочи, с поглощением 5 молей H_2, при каталитич. гидрировании, а также характером УФ-спектров поглощения в водн. р-рах. Смесь 0,11 моля **I** и 0,1 моля **II** нагревают в запаянной ампуле 5—6 час. при 140°, отделяют осадок, промывают его эфиром и очищают кристаллизацией из смеси спирта с петр. эфиром или ацетоном. Описанным способом получены **IIIа**, выход 53.6%, т. пл. 127—129°, и следующие **III** (указан углеводородный радикал в ацильной группе, выход в %, т. пл. в °С): CH_3 (**IIIб**), 61,3 (при р-ции с **II**, где R′ = CH_3) или 49,4 (при р-ции с **II**, где R′ = C_2H_5), 121; C_2H_5, 55,1, 96,5—97; *н*-C_3H_7, 65,7, 86—88. К р-ру 1 *г* **IIIб** в 1,2 *мл* конц. HBr прибавлнют 1,5 *мл* спирта и достаточное для выпадения осадка кол-во эфира, получают **IV** (R = CH_3; X = Br) (**IVа**), выход 75,8%, т. пл. 204—205° (из сп.). К горячему р-ру 1,2 *г* **IIIб** в 2 *мл* 70%-ной $HClO_4$ прибавляют 3 *мл* абс. спирта, получают **IV** (R = CH_3, X = ClO_4) (**IV**), выход 77,3%, т. разл. 226° (из 50%-ного CH_3OH). Аналогично получают **IV** (R = C_2H_5, X = Br), выход 64,6%, т. пл. 210—212° (из сп.-эф.); **IV** (R = C_2H_5, X = ClO_4), выход 74%, т. пл. 169—170° (из CH_3OH); **IV** (R = *н*-C_3H_7, X = ClO_4), выход 64,2%, т. пл. 145°. Смесь водн. р-ра 2,3 *г* **IVб** и р-ра 0,4 *г* NaOH в 7 *мл* воды экстрагируют C_6H_6, из вытяжки получают **IIIб**. Р-р 1 *г* **IVа** в 150 *мл* спирта гидрируют в присутствии 0,3 *г* Pt-черни, получают бромгидрат 4-метил-1-азаоктагидрохинолизина; пикрат, т. пл. 112° (из сп.).

Ю. Волькенштейн

11337. **Изучение образования гетероциклических колец, содержащих азот. Часть III. Конденсация 4-метил-*о*-фенилендиамина с ароматическими альдегидами.** Субба-Рао, Ратнам (Studies in the formation of heterocyclic rings containing nitrogen. Part III. Condensation of 4-methyl-*o*-phenylenediamine

with aromatic aldehydes. Subba Rao N. V., Ratnam C. V.), Proc. Indian Acad. Sci., 1957, A45, № 4, 253—259 (англ.)

Результаты конденсации 4-метил-*о*-фенилендиамина (I) с ароматич. альдегидами (А) по видоизмененной методике Гинсберга (РЖХим, 1956, 71728) в основном согласуются с результатами, полученными при аналогичных конденсациях с *о*-фенилендиамином и подтверждают предложенный ранее механизм р-ции. Подтверждается также сделанный прежде вывод (см. ссылку выше) о том, что наличие нуклеофильных заместителей у А способствует образованию бензимидазолов (II), замещ. одновременно в положении 1 и 2 (IIa), и что наличие электрофильных заместителей благоприятствует образованию монозамещ. II. В случае *n*-$CH_3OC_6H_4CHO$, пиперональ и *n*-$NO_2C_6H_4CHO$ монозамещ. II получить не удалось. 1 моль I и 2 моля А растворяют в лед. CH_3COOH, р-ры смешивают и оставляют на 1 час при $\sim$20°. Если при этом выделяется осадок, он, как правило, представляет собой производное бенздиазепина (III). Фильтрат выливают на лед и получают IIa, если он только образовался. Из фильтрата от последнего при подщелачивании NH_4OH выделяется дополнительное кол-во IIa либо монозамещ. II. Этим путем получены (перечислены исходный А, выделенные соединения, выход в %, т. пл. в °С, р-ритель для кристаллизации): *о*-HOC_6H_4CHO, 1-(*о*-оксибензил)-2-(*о*-оксифенил)-6-метил-II, 95, 187, спирт; *м*-HOC_6H_4CHO, 1-(*м*-оксибензил)-2-(*м*-оксифенил)-6-метил-II (IV) (после выливания на лед и подщелачивания NH_4OH), 95, 245, спирт; *n*-HOC_6H_4CHO, 1-(*n*-оксибензил)-2-(*n*-оксифенил)-6-метил-II (выделен аналогично IV), 82, 185, C_6H_6; ванилин, 1-(*м*-метокси-*n*-оксибензил)-2-(*м*-метокси-*n*-оксифенил)-6-метил-II (выделен аналогично IV), 70, 217, этилацетат; *n*-$CH_3OC_6H_4CHO$, 2,3,4-три-(*n*-метоксифенил)-7 (или 8)-метил-III, 4,136, спирт, 1-(*n*-метоксибензил)-2-(*n*-метоксифенил)-6-метил-II, 70, 152, спирт; пиперональ, 1-(3,4-метилендиоксибензил)-2-(3,4-метилендиоксифенил)-6-метил-II, 95, 155, петр. эфир; *о*-ClC_6H_4CHO, 1-(*о*-хлорбензил)-2-(*о*-хлорфенил)-6-метил-II, 70, 144, петр. эфир, 2-(*о*-хлорфенил)-5- (или 6)-метил-II, 25, 160, этилацетат; *n*-ClC_6H_4CHO, 1-(*n*-хлорбензил)-2-(*n*-хлорфенил)-6-метил-II, 70, 160, спирт; 2-(*n*-хлорфенил)-5(или 6)-метил-II, 20, 221, спирт; 2,4-$Cl_2C_6H_3CHO$, 2-(2,4-дихлорфенил)-5(или 6)-метил-II (после выливания реакционного р-ра на лед и обработки осадка C_6H_6 или этилацетатом), 40, 165°, спирт; 3,4-$Cl_2C_6H_3CHO$, 1-(3,4-дихлорбензил)-2-(3,4-дихлорфенил)-6-метил-II (V) (для получения V осадок, выделяющийся после выливания реакционной смеси на лед, обрабатывают CH_3OH), 55, 144, спирт, 2-(3,4-дихлорфенил)-5(или 6)-метил-II (из метанольного фильтрата после отделения V), 20, > 300, спирт, затем этилацетат; *о*-$NO_2C_6H_4CHO$, 1-(*о*-нитробензил)-2-(*о*-нитрофенил)-6-метил-II, 50, 135, спирт, 2-(*о*-нитрофенил)-5(или 6)-метил-II, 38, 214, спирт; *м*-$NO_2C_6H_4CHO$, 2,3,4-три-(*м*-нитрофенил)-7(или 8)-метил-III, 10, 170, C_6H_6, 1-(*м*-нитробензил)-2-(*м*-нитрофенил)-6-метил-II, 65, 157, спирт, 2-(*м*-нитрофенил)-5 (или 6)-метил-II, 19, 195, спирт; *n*-$NO_2C_6H_4CHO$, 1-(*n*-нитробензил)-2-(*n*-нитрофенил)-6-метил-II, 82, 193, спирт; 5-NO_2-2-HOC_6H_3CHO (VI), *бис*-(5-нитросалицилиден)-толуилендиамин-3,4 (VII) (выделяется немедленно после смешения р-ров VI и I в лед. CH_3COOH), 95, 215, $C_6H_5NO_2$ [при кипячении VII с лед. CH_3COOH (12 час.) после разбавления р-ра и подщелачивания фильтрата NH_4OH выпадает 1-(2-окси-5-нитробензил)-2-(2- окси- 5- нитрофенил)- 6 метил-II, т. пл. 286° (разл.)]; *n*-$(CH_3)_2NC_6H_4CHO$ (VIII), 1- (*n*- диметиламинобензил)- 2- (*n*- диметиламинофенил)-6-метил-II (конденсацию VIII с I проводят при 100°, 1 час, реакционную смесь после выливания на лед подщелачивают NH_4OH), 83, 248, C_6H_6; 1-нафтальдегид, 1-(1-нафтилметил)-2-(1-нафтил)-6-метил-II, 80, 172, C_6H_6-петр. эфир, 2-(1-нафтил)-5 (или 6)-метил-II, 8, 233, спирт. Часть II см. РЖХим, 1957, 44579. Г. Б.

11338. 2-(β-диалкиламиноэтилмеркапто)-2-имидазолины. Уинтроп, Грант (2-(β-dialkylaminoethylmercapto)-2-imidazolines. Winthrop Stanley O., Grant Gordon A.), Canad. J. Chem., 1957, 35, № 3, 281—282 (англ.)

Действием $ClCH_2CH_2NR_2 \cdot HCl$ (Ia R = CH_3; б R = C_2H_5; в R = *изо*-C_3H_7) на имидазолинтион-2 (II) получены соответствующие имидазолины $NHCH_2CHN{=}C$-$SCH_2CH_2NR_2 \cdot 2HCl$ (IIIa—в). Аналогично синтезирован 2-бензгидрилмеркапто-2-имидазолин (IV). Некоторые в-ва обладают слабой болеутоляющей активностью. II и Ia (по 0,093 моля) в 175 *мл* изо-C_3H_7OH (V) кипятят 48 час., упаривают до 75 *мл* и отделяют 12 *г* IIIa, т. пл. 183,5—184,5° (из V). Аналогично из Iб получают IIIб, выход 92%, т. пл. 193—194° (из сп.), и из 15,1 *г* Iв — 20 *г* IIIв, т. пл. 218—219° (из эф.-сп.); основание IIIв (CH_3ONa, упаривание при $\sim$ 20°), масло; дибромгидрат, т. пл. 206—207°; IIIв (основание) $\cdot 2H_2SO_4$, т. пл. 145—146° (из эф.-V). Из II и бензгидрилбромида (по 0,025 моля) в 20 *мл* спирта (кипячение 2 часа) получают дибромгидрат IV, т. пл. 174—176° (из эф.-V). Б. Дубинин

11339. Конденсация хлоранила с 2-аминопиридином. Бойл (Condensation of chloranil with 2-aminopyridine. Boyle R. J.), Chemistry and Industry, 1957, № 31, 1069—1070 (англ.)

Конденсация 2-аминопиридина (I) с хлоранилом в спирте (ср. Schmid L. и др., Monatsh. Chem., 1952, 83, 31) приводит к в-ву с предполагаемым строением II

(II R = H), выход 33,3%, т. пл. > 360° (из $C_6H_5NO_2$). 5-метил-I в тех же условиях дает (II R = CH_3), т. пл. > 360° (из $C_6H_5NO_2$). Б. Дубинин

11340. Противотуберкулезные средства. XII. Имидазолид-2-тион-4-карбоновые кислоты. Будешинский, Рочкова (Antituberkulöse Stoffe. XII. Imidazolid-2-thion-4-carbonsäuren. Buděšínský Z., Ročková E.), Сб. чехосл. хим. работ, 1957, 22, № 3, 811—815 (нем.; рез. русск.)

См. РЖХим, 1957, 34410.

11341. Химия 2,3,5,6-тетрагидро-1-имидаз-(1,2-а)-имидазола. Мак-Кей, Крелинг, Парис, Брон, Уиттингем (Chemistry of 2,3,5,6-tetrahydro-1-imidaz(1,2-a)-imidazole. McKay A. F., Kreling M.—E., Paris G. Y., Braun R. O., Whittingham D. J.), Canad. J. Chem., 1957, 35, № 8, 843—849 (англ.)

Описан новый синтез 2,3,5,6-тетрагидро-1-имидаз-(1,2-а)-имидазола (Ia R = H) при действии $AgNO_3$ или лучше $ClCH_2COOH$ на 1-(β-аминоэтил)-имидазолидин-

I

тион-2 (II). Выделение Ia из его пикрата сопровождается резким снижением выхода вследствие гидролиза в 1-(β-аминоэтил)-имидазолидон-2 (III). Сравнением свойств показано, что продукт р-ции $(CH_2NH_2)_2$ с BrCN является 2-(β-аминоэтиламино)-2-имидазолином, а не Ia, как ошибочно сообщалось ранее (Pierron P., Ann. chim. et phys., 1919 [9], 11, 361). Присоединением окиси этилена (IV) к Ia получен I (б R = CH_2-

CH_2OH), который затем превращен в I (в R = $CH=CH_2$). Описаны р-ции расщепления I (г R = NO_2) спиртом. К 1 молю диэтилентриамина в 250 *мл* C_6H_6 прибавляют (~0°, 45 мин.) 1 моль CS_2 в 200 *мл* C_6H_6, кипятят 10 час., C_6H_6 отгоняют в вакууме, экстрагируют абс. спиртом (3 × 100 *мл*), в остатке NN'-ди-(β-1-(2-тиаимидазолидинилэтил)-тиомочевина (новые порции в-ва получают прибавлением C_6H_6 к спирт. р-ру), выход 18%, т. пл. 228—229° (из CH_3NO_2). Из фильтрата выделяют **II**, выход 31%, т. пл. 109—111° (из сп.-бзл.). **II** и $ClCH_2COOH$ (по 34 ммоля) в 100 *мл* воды кипятят 4 часа, упаривают в вакууме и из масла выделяют в виде пикрата **Iа**, выход 77%, т. пл. 221° (из воды). Если р-р масла в воде пропускать через колонку с JRA-400, то получают основание **Iа**, выход 19%, т. пл. 158—159° (из ацетона). Нитрат **Iг** (пикрат **Iг**, т. пл. 146,5—147,5° (разл.; из воды)) в абс. спирте кипятят 2,5 часа, упаривают и при 0° отделяют 1-(β-нитраминоэтил)-имидазолидон-2, выход 76%. При кристаллизации (3 раза) пикрата **Iг** из абс. спирта получают $C_{13}H_{17}N_7O_{10}$, выход 47%, т. пл. 112,5—113,5° (вероятно, пикрат $C_2H_5OC=NCH_2CH_2N$-$CH_2CH_2NHNO_2$). Из **Iа** (кипячение в воде 50 мин., упаривание и пропускание HCl в р-р остатка в абс. спирте до рН3) получают хлоргидрат **III**, выход 81%, т. пл. 175,5—177°. К 0,17 моля **Iа** в 85 *мл* абс. CH_3OH прибавляют при ~0° р-р 0,188 моля **IV** в 40 *мл* CH_3OH, кипятят 1,5 часа, упаривают в вакууме в токе N_2 и получают **Iб**, выход 89%, т. кип. 125,5—126°/0,13 *мм*, т. пл. 68,5—69,5° (из этилацетата); пикрат (в этилацетате), выход 72,4%, т. пл. 110,5—111,5°. 0,09 моля хлоргидрата **Iб** (получен в CH_3OH в виде масла) и 0,126 моля $SOCl_2$ в 60 *мл* $CHCl_3$ кипятят 2,3 часа, упаривают в вакууме и маслянистую смесь хлоргидратов разделяют ацетоном на хлоргидрат **Iа**, выход 5—12%, т. пл. 156,5—157,5° (из CH_3OH), и хлоргидрат I (д R = CH_2CH_2Cl) (масло); пикрат **Iд**, т. пл. 120—121° (из воды), выделен сразу из смеси хлоргидратов. К кипящему р-ру 8 *г* хлоргидрата **Iд** в 25 *мл* CH_3OH прибавляют (20 мин.) 49,6 *мл* 1,53 н. KOH в CH_3OH, в атмосфере N_2 кипятят 2 часа, при ~0° отделяют KCl, фильтрат упаривают (N_2) и эфиром экстрагируют **Iв**, выход 86,5%, т. кип. 85,5—86°/0,275 *мм*; пикрат (в этилацетате), выход 81%, т. пл. 171,5—172,5°. Б. Дубинин

11342. О получении 4-метилциннолина. Лал (On the preparation of 4-methylcinnoline. Lal A. B.), J. Indian Chem. Soc., 1957, **34**, № 5, 425—426 (англ.)

Усовершенствован описанный ранее (Simpson, Atkinson, J. Chem. Soc., 1947, 808) метод получения 4-метилциннолина (I). 23 *г* чистого *о*-изопропениланилина [т. кип. 115—120°/20 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 171—172°; пикрат, т. пл. 149—150° (из сп.)] растворяют в 200 *мл* 2н. HCl, прибавляют 40 *мл* конц. HCl, извлекают эфиром небольшое кол-во нерастворившегося масла и диазотируют при 2°, прибавляя за 2 часа 11 *г* $NaNO_2$. Полученный р-р вновь извлекают эфиром, нагревают до 60°, оставляют на 2 дня при 20°, нейтрализуют Na_2CO_3 и экстрагируют эфиром I, выход 75% т. пл. 73—74° (из петр. эф.). Г. Браз

11343. Пиримидины. II. Производные пиримидинкарбоновых кислот. Вандерхаге, Класен (Pyrimidines. II. Dérivés des acides pyrimidine-carboxyliques. Vanderhaeghe H., Claesen M.), Bull. Soc. chim. belges, 1957, **66**, № 5—6, 276—291 (франц.)

Описан синтез амида (I) и гидразида (II) пиримидинкарбоновой-4 к-ты (III к-та), амида (IV) и гидразида (V) пиримидинкарбоновой-5 к-ты (VI к-та) как возможных противотуберкулезных средств. Смесь 5 *г* 2,6-дихлор-4-метилпиримидина, 35 *мл* спирта, 70 *мл* воды, 4 *г* MgO и 9 *г* 10%-ного Pd/C гидрируют (~20°, 2 *ат*, ~1 час), фильтрат подкисляют 5 *мл* конц. HCl, упаривают до ~30 *мл*, подщелачивают р-ром NaOH до рН 3—4 и обрабатывают р-ром 10 *г* $HgCl_2$ в 50 *мл* горячей воды; получают 0,8 *г* комплекса 4-метилпиримидина (**VII** основание) с $HgCl_2$. Фильтрат сгущают, насыщают при охлаждении твердым KOH и извлекают эфиром 1,9 *г* **VII**, т. кип. 137—138°; общий выход **VII** 75%. Смесь 8,4 *г* 6-хлор-4-метилпиримидина, 150 *мл* спирта (содержащего 10 *мл* конц. NH_4OH) и 2 *г* 5%-ного $Pd/BaCO_3$ гидрируют (~20°, 2 *ат*), фильтрат подкисляют 15 *мл* конц. HCl, упаривают досуха, остаток растворяют в небольшом кол-ве воды и обрабатывают, как указано выше; получают **VII**, выход 65%. Аналогично при гидрировании 5-метил-, 2-метил-2-фенил- и 4-фенил-6-хлорпиримидина получают соответственно: 5-метилпиримидин (**VIII**), выход 70%, т. кип. 150—152°, т. пл. 30°; 2-метилпиримидин (**IX**), выход 47%, т. кип. 135°; 2-фенилпиримидин (**X**), выход 84%, т. кип. 100°/5 *мм*, т. пл. 35° (возгонка); 4-фенилпиримидин (**XI**), т. кип. 117°/4 *мм*, т. пл. 65—66° (возгонка). Гидрогенолиз 4-метил-2, 6-дитиоурацила и 4-метил-2-метилмеркаптопиримидина при помощи скелетного Ni также приводит к **VII**, но с низким выходом. Окисление **VII—IX** при помощи $KMnO_4$ (Ber., 1899, **32**, 1525) приводит соответственно к **III**, **VI** и пиримидинкарбоновой-2 к-те; **VI** получена также окислением хиназолина (**XII**). Из 5 *г* **III** в 250 *мл* абс. спирта (насыщение HCl, кипячение 2 часа) получают 2,25 *г* этилового эфира **III** (**XIII**), т. пл. 38—40° (возгонка при 50—60°/2 *мм*; из эф.-петр. эф.). Из 0,5 *г* **XIII** в 1,5 *мл* спирта и 0,2 *мл* $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ через 0,5 часа получают 0,37 *г* **II**, т. пл. 147—148° (из сп.). Взаимодействием 0,2 г **XIII** с 1 *мл* конц. NH_4OH получают 0,13 *г* **I**, т. пл. 193—194° (из сп.). К р-ру 1 *г* метилового эфира **VI** (J. Chem. Soc., 1951, 1218) в 2,5 *мл* CH_3OH прибавляют 0,4 *мл* $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ и через 4 часа эфир; получают **V**, т. пл. 122—123° (из CH_3OH-сп.). При биологич. испытании **I**, **II**, **V** и **IV** (о получении последнего см. предыдущую ссылку) оказались лишенными противотуберкулезных свойств. Приведены спектры поглощения **VII—XII**. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 14015. А. Травин

11344. Пиримидины. III. Производные пиримидон-6-карбоновой-4-кислоты и соответствующего ей альдегида. Класен, Вандерхаге (Pyrimidines. III. Dérivés de l'acide pyrimidone-6-carboxylique-4 et de l'aldéhyde correspondant. Claesen M., Vanderhaeghe H.), Bull. Soc. chim. belges, 1957, **66**, № 5—6, 292—302 (франц.)

Описан синтез пиримидон-6-альдегида-4 (I) и пиримидон-6-карбоновой-4 к-ты (II) по схеме: 2-тиоурацилальдегид-4 (III) → диэтилацеталь III (IV) → диэтилацеталь I (V) → I → II (или I → II + 4-оксиметилпиримидон-6 (VI). Аналогично (по второй схеме) 2-метилмеркапто-6-оксипиримидинальдегид-4 (VII), полученный из диэтилацеталя VII (VIII), превращен в 2-метилмеркапто-6-оксипиримидинкарбоновую-4 к-ту (IX) и 2-метилмеркапто-6-окси-4-оксиметилпиримидин (X). В целях изучения антибактериальных свойств синтезированы амид II (XI), гидразид II (XII), гидразоны I (XIII), III (XIV), урацилальдегид-4 (XV, альдегид XVI) и тиосемикарбазоны I (XVII), III (XVIII) и XVI (XIX). Конденсацией γ-диэтоксиацетоуксусного эфира (XX) с NH_2CSNH_2 в присутствии алкоголята Na синтезирован IV, из которого при гидролизе получен III. Нагреванием IV с H_2O_2 в присутствии NaOH синтезирован диэтилацеталь XVI, из которого при гидролизе получен XVI. Смесь 10 *г* IV, 50 *мл* воды, 50 *мл* конц. NH_4OH и 25 *г* скелетного Ni кипятят 2 часа и фильтрат упаривают в вакууме; получают V, выход 77%, т. пл. 122—124° (из сп.). Р-р 2 *г* V в 5 *мл* конц. HCl выдерживают 16 час. при ~20°; получают 1 *г* I, т. разл. 243—245°

(из сп.-эф.). Р-р 20 *г* V в 60 *мл* 2 н. HCl нагревают (~100°, 15 мин.), нейтрализуют 2 н. р-ром NaOH, упаривают до ~40 *мл*, подщелачивают 80 *мл* 1%-ного р-ра NaOH, охлаждают до 5°, прибавляют р-р 10,8 *г* $KMnO_4$ в 400 *мл* воды, оставляют на 2 часа при ~20° и выделяют II, выход 35%, т. пл. 262—264° (разл.). В таком же опыте с 10 *г* V продукт р-ции после нейтр-ции 10%-ным р-ром NaOH (25 *мл*) упаривают в вакууме досуха, остаток растворяют в 10 *мл* воды, прибавляют 15 *мл* 40%-ного р-ра NaOH, нагревают (~100°, 15 мин.), подкисляют разб. HCl (1 : 1) до pH 1 и получают 2,2 *г* II. Фильтрат обрабатывают углем, упаривают в вакууме, из сухого остатка извлекают 100 *мл* горячего спирта, хлоргидрат VI, выход 1,35 *г*, т. пл. 198—200° (разл.). Р-р 4 *г* V в 15 *мл* 0,5 н. HCl нагревают 30 мин. при 80°, нейтрализуют 0,5 н. р-ром NaOH, прибавляют 30 *мл* CH_3OH и р-р 0,85 *г* $NaBH_4$ в 15 *мл* воды, оставляют на 1,5 часа при ~20°, кипятят 5 мин., подкисляют разб. HCl до pH 6.5, упаривают досуха и обрабатывают, как указано выше для фильтрата; получают VI, выход 73%. Из 5 *г* II в 100 *мл* CH_3OH (сухой HCl, кипячение 2 часа) выделяют метиловый эфир II (XXI), выход 3,8 *г*, т. пл. 236—237° (разл.; из воды). Смесь 1 *г* XXI и 10 *мл* конц. NH_4OH оставляют при ~20° на 24 часа; получают 0,54 *г* XI, т. пл. >400°. К р-ру 1 *г* XXI в 15 *мл* воды прибавляют 0,7 *мл* $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ и оставляют на ~12 час. при ~20°; получают 0,65 *г* XII, т. пл. >450° (из воды). Из CH_3ONa (из 1,15 *г* Na и 115 *мл* абс. CH_3OH) и 11,5 *г* IV + 8 *г* CH_3J (20°, 10 мин. и ~100°, 2 часа), получают 10 *г* VIII, т. пл. 133°; последний получен также взаимодействием 8,3 *г* XX и 5,15 *г* сульфата $NH = C(SCH_3)NH_2$ в присутствии р-ра 3 *г* NaOH в 15 *мл* воды (4 дня при ~20°); выход 4,2 *г*. Смесь 3 *г* VIII и 30 *мл* разб. CH_3COOH (1 : 1) упаривают при ~100° 1 час; получают 1,6 *г* VII, т. пл. 225—226° (разл; из CH_3COOH). Р-р 4 *г* VII в р-ре 4 *г* NaOH в 15 *мл* воды нагревают 20 мин., нейтрализуют конц. HCl до pH 7 и нагревают; по охлаждении получают 1,25 *г* X, т. пл. 219—220° (разл.). Фильтрат подкисляют HCl (к-той) до pH 1 и нагревают до 50°; получают 1,9 *г* IX, т. пл. 250—252°. К р-ру 10 *г* VII в 130 *мл* CH_3OH и 70 *мл* воды прибавляют р-р 2,5 *г* $NaBH_4$ в 40 *мл* воды, оставляют на 1.5 часа при ~20°, упаривают при ~100°, нейтрализуют 10%-ной HCl, нагревают, прибавляют ~300 *мл* воды и обрабатывают углем; получают 8,3 *г* X. К р-ру 2 *г* I, III или XVI в 45 *мл* спирта и (для III и XVI) 15 *мл* CH_3COOH прибавляют 1 *мл* $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ и нагревают (~100°, 5 мин.) получают соответственно: XIII, т. пл. 240° (из воды); XIV, т. пл. 261° (из смеси пиридин-эф. или диметилформамид (XXII)-эф.); XV, т. пл. 254—256° (из XXII). Р-р I, III или XVI и эквимолекулярных кол-в тиосемикарбазида в C_3H_7OH (для III и XVI) или разб. CH_3COOH (для I) нагревают (~100°, 15 мин.), получают соответственно: XVII, т. пл. 250° (из XXII-воды); XVIII, т. пл. 283° (из XXII-воды); XIX, т. пл. 320° (из XXII-воды). При разведении 1:10 000 указанные выше соединения лишены бактериостатич. свойств. Приведены спектры поглощения II, V, VIII, XI и XXI. А. Травин

11345. Пурины. VII. Приготовление некоторых 6-алкиламино- и 6-диалкиламинопуринов. **Сатерленд, Кристенсен** (Purines. VII. The preparation of certain 6-alkylamino- and 6-dialkylaminopurines. Sutherland Melvin, Christensen Bert E.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 9, 2251—2252 (англ.)

При взаимодействии 6-хлорпурина (I) с первичными и вторичными аминами синтезированы следующие 6-алкил- (IIа) и 6-диалкиламинопурины (IIб) (перечислены алкил, метод выделения (см. ниже), выход в % и т. пл. в °С (из разб. сп., кроме оговоренных). Для IIа: *н*-гексил, А, 49, 176—178; циклогексил, Б, 80, 210—211; *н*-гептил, А, 66, 168,5—170; 1-метилгептил, Б, 82, 94—96; *н*-октил, Б, 84, 165—167; 2-этилгексил, Б, 65, 158—159; *н*-децил, Б, 79, 164, 5—165,5 (из абс. сп.); *н*-додецил, Б, 91, 156—156,5 (из абс. сп.); *н*-гексадецил, Б, 83, 144—145 (из абс. сп.); *н*-октадецил, Б, 95, 107—108 (из абс. сп.); 6-окси-*н*-гексил, В, 83, 175—176 (из воды). Для IIб: ди-*н*-амил, А, 90, 88,5—89,5; диизоамил, А, 95, 114,5—115; ди-*н*-гексил, А, 87, 95,5—96; диизогексил, А, 75, 89—90; ди-2-этилгексил, Б, 75, 83—83,5; ди-*н*-гептил, Б, 80, 75—76; ди-*н*-октил, Б, 85, 85—86; ди-*н*-нонил, Б, 89, 77—78; ди-*н*-децил, Б, 87, 75—76. II синтезируют следующим образом: 0,008 *M* I суспендируют в 10 *мл* *н*-C_4H_9OH, прибавляют 0,016 *M* амина и кипятят ~ 4 часа до растворения I. Для выделения II применяют три способа: А) к реакционной массе прибавляют 100 *мл* 0,1 н. NaOH, отгоняют с паром невошедший в р-цию амин и *н*-C_4H_9OH (объем дистиллята ~500 *мл*) и из остатка экстрагируют эфиром II; Б) к массе прибавляют 100 *мл* 0,1 н. NaOH, перемешивают 30 мин., экстрагируют эфиром, экстракт упаривают и из нагретого (т-ра бани 150°) остатка с перегретым паром (т-ра пара 350°) отгоняют непрореагировавший амин и из остатка экстрагируют II абс. спиртом; В) II выделяют путем его кристаллизации из реакционной массы. Сообщение VI см. РЖХим, 1957, 8070. Р. Глушкова

11346. К получению 6-алкоксипуринов. Хубер (Zur Darstellung von 6-Alkoxy-purinen. Huber Gerhard), Chem. Ber., 1957, 90, № 5, 698—700 (нем.)

Описан синтез 6-алкоксипуринов (I) из 6-хлорпурина (II). Кипячением 3 часа 1 *г* II с 0,27 *г* Na в 10 *мл* соответствующего спирта получены следующие I (приведены 6-алкокси-заместитель, выход I в *г*, т. пл. в °С, *Rf*): CH_3, 0,7, 194—195 (из хлор.-ацетона), 0,59; C_2H_5, 0,7, 223—224 (из воды), 0,72; *н*-C_3H_7, 0,8, 180—181 (из воды), 0,77; *изо*-C_3H_7, 0,7, 192—193 (из воды), 0,84; *н*-C_4H_9, 0,9, 163—164 (из сп.), 0,80. Нагревают 1 *г* II с 1,5 *г* Na в 20 *мл* тетрагидрофурфурилового спирта при 100° 1 час, прибавляют 10 *мл* воды и выделяют 6-(тетрагидрофурофурилокси)-пурин, выход 0,5 *г*, т. пл. 182—184° (из воды», *Rf* 0,67 (см. РЖХим, 1955, 40170). Т. Краснова

11347. Семи- и восьмичленные циклические азосоединения. Овербергер, Ломбардино, Ташлик, Хиски (Seven- and eight-membered ring azo compounds. Overberger C. G., Lombardino Joseph G., Tashlick Irving, Hiskey Richard G.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 10, 2662 (англ.)

Азосоединение $C_6H_5CH(CH_2)_nCH(C_6H_5)N{=}N$ (Iа, *n* = 3) получено восстановлением соответствующего циклич. азина (РЖХим, 1958, 8001) H_2 над 10%-ным Pd/C с последующим немедленным окислением неочищ. гидразина HgO, выход 29,4%, т. пл. 115°; Iа на основании данных УФ-спектра приписана цис-конфигурация. Аналогично из соответствующего азина (РЖХим, 1956, 64791), т. пл. 136—137°, синтезировано 8-членное в-во I (*n* = 4), выход 57%, т. пл. 88—90°. С. Гурвич

11348. Ароматические диазо- и азосоединения. XXIII. Новые синтезы и реакции триазолобензола. Мужик. XXIV. Окисление азокрасителей до диазосоединений. Поскочил, Аллан (Aromatické diazo- a azosloučeniny. XXIII. Nové synthesy a reakce triazolobenzenů. Mužík Ferdinand. XXIV. Oxydace azobarviv na diazosloučeniny. Poskočil Jaroslav, Allan Zdeněk J.), Chem. listy, 1957, 51, № 3, 515—528; 529—532 (чешск.)

XXIII. Прибавлением по каплям 38,8 *г* HNO_3 (*d* 1,42) к р-ру 49,4 *г* тозиланилина в 140 *мл* 98%-ной

CH_3COOH при 90—95° получают 39—45 *г* N-тозил-2,4-динитроанилина (I), т. пл. 161,5°. Прибавлением суспензии 0,1 моля I в 200 *мл* воды и 100 *мл* спирта к кипящей смеси 300 *мл* воды и 300 *г* Fe-опилок, протравленных 20 *мл* 98%-ной CH_3COOH, подщелочением по бриллиантовому желтому и фильтрованием горячей смеси в 165 *мл* 20%-ной CH_3COOH получают 25, 3 *г* N^1-тозил-2,4-триаминобензола (II), т. пл. 208° (очистка через хлоргидрат). Азосочетанием 0,05 моля II в 500 *мл* воды и 40 *мл* 2,5 н. HCl с р-ром 0,05 моля хлористого диазобензола (III) при 3—5°, прибавлением (30 мин.) р-ра 16,5 *г* кристаллич. CH_3COONa, отделением хлоргидрата и действием на него 15%-ного NH_4OH получают 14,3 *г* 5-бензолазо-N^1-тозил-1,2,4-триаминобензола (IV), т. пл. 201° (с разл.; из петр. эф.-сп.). Окислением 14,4 *г* IV в 8 *мл* C_5H_5N, 390 *мл* воды и 68 *мл* 2,5 н. NaOH O_2 воздуха в присутствии 0,7 *г* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ по Поскочилу и Аллану (РЖХим, 1954, 39453) получают 10,5 *г* 5-амино-6-тозиламино-2-фенилбензтриазола (V), т. пл. 208—212° (из C_6H_5Cl). Из 3,8 *г* V в 10 *мл* C_5H_5N и 200 *мл* спирта при прибавлении 10 *мл* 98%-ной CH_3COOH и по каплям 0,01 моля р-ра III получают 3,9 *г* 4-бензолазо-V (VI), т. пл. 216°. При окислении 3,8 *г* VI в 80 *мл* C_5H_5N 6 *г* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в 30 *мл* воды (70°, 10 мин.) образуется 3,5 *г* 7-тозиламино-2,5-дифенил-*анг*-бензобистриазола (VII), т. пл. 239,5°. VII сочетается в безводн. C_5H_5N с III, образуя 8-бензолазо-VII, (VIII), т. пл. 221° (из C_6H_5Cl-сп.). Окислением VIII аналогично VII, но при кипении 2,5,8-трифенилбензотристриазол (IX) (т-ра плавления не приведена). Аналогично III V сочетается с *п*-$CH_3OC_6H_4N_2Cl$ с образованием 4-(4′-метоксибензолазо)-5-амино-6-тозиламино - 2 - фенилбензтриазола, который окислением аналогично VI дает 7-тозиламино-5-(4′-метоксифенил) - 2 - фенил - *анг* - бензобистриазол (X), т. пл. 230° (из бзл.). Азосочетанием X с *п* = $ClC_6H_4N_2Cl$ при 15° в C_5H_5N образуется 8-(4″-хлорбензолазо) - 7 - тозиламино - 5 - (4′-метоксифенил)-2-фенил-*анг*-бензобистриазол (XI), т. пл. 212—213° (разл.; из C_6H_5Cl и сп.). XI при окислении дает 2-фенил-5-(4′-метоксифенил) - 8 - (4″-хлорфенил)-бензобистриазол, т. кип. 430°/12 *мм*, т. пл. 318° (из C_6H_5Cl). 5-бензолазо-N^1 - тозил - 1,2,4 - триаминобензол - 4′ - сульфокислота, полученная аналогично IV в виде пасты (158 *г*) азосочетанием 0,05 моля II с 0,05 моля *п*-диазобензолсульфоната (XII), растворена при помощи р-ра NaOH в 270 *мл* воды, окислена аналогично IV (продукт высаливали NaCl и Na-соль подкисляли при кипении) в 5 - амино - 6 - тозиламино - 2 - фенилбензтриазолсульфо-4′ к-ту (XIII), выход 15—18 *г*. Из 13,8 г XIII и 0,03 моля XII в CH_3COOH (2 часа) получили 6-тозиламино - 5 - амино - 4 - бензолазо - 2 - фенилбензтриазол - 4′, 4″ - дисульфокислоту, которую после нейтр-ции (конго) окисляли при 60° аммиачным р-ром 20 *г* кристаллич. $CuSO_4$ при прибавлении р-ра NaOH. Высаливанием получали 21 *г* три-Na-соли 7-тозиламино - 2,5 - дифенил - *анг* - бензобистриазол - 4′, 4″-дисульфокислоты (XIV). Соответствующая ди-Na-соль образуется подкислением р-ра XIV и кристаллизуется из 66%-ного спирта. Хроматографией на бумаге доказано, что при азосочетании XIV с XII в водн. р-ре Na_2CO_3 получается 8-бензолазо-7-амино-2,5-дифенил-*анг*-бензобистриазол-4′, 4″, 4‴-трисульфокислота (XV), *Rf* 0,19, и 8 - бензолазо - 7 - тозиламино - 2,5 - дифенил - *анг* - бензобистриазол - 4′,4″,4‴ - трисульфокислота (XVI), *Rf* 0,47. Кипячением части смеси после азосочетания с р-ром $CuSO_4$ в NH_4OH и подкислением получают 2,5,8 - трифенилбензобистриазол - 4′,4″,4‴ - трисульфокислоту (XVII). Нагреванием XIV (50°, 0,5, часа) в 98%-ной H_2SO_4, выливанием на лед, растворением в NaOH и высаливанием получают Na-соль 7-амино - 2,5 - дифенил - *анг* - бензобистриазол - 4′,4″ - дисульфокислоты, которая в р-ре минер. к-ты азосочетается с диазосоединениями с образованием оранжевого азокрасителя, который после окисления при помощи $CuSO_4$ дает XVII, выделенную в виде Ba-соли. Нагреванием (60°, 1 час) 4,6 *г* V с 24 *мл* 88%-ной H_2SO_4 получают 2,55 *г* 5,6-диамино-2-фенилбензтриазола (XVIII), т. пл. 244° (из сп.). Аналогично, но в 98%-ной H_2SO_4, получена из XIII 5,6-диамино-2-фенилбензтриазол-4′-сульфокислота (XIX), выделенная через Na-соль. XIX азосочетается в C_5H_5N с избытком XII, образуя красно-бурый р-р красителя, которому была, на основании аналогии, приписана ф-ла 4,7-*бис*-бензолазо - 5,6 - диамино - 2 - фенилбензтриазол - 4′, 4″,4‴-трисульфокислоты. 0,563 *г* XVIII в 4 *мл* C_5H_5N и 50 *мл* спирта с р-ром 5,16 ммоля III дают 1 *г* 4,7-*бис*-бензолазо - 5,6 - диамино - 2 - фенилбензтриазола (XX), который с $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в C_5H_5N переходит в IX. XX в 80%-ной CH_3COOH (~20°, 1 час) отщепляет обе аминогруппы с образованием 4,7-*бис*-бензолазо-5,6-диокси-2-фенилбензтриазола. Азосочетанием 1,9 *г* V с р-ром 11 ммолей III в 100 *мл* C_5H_5N при —8° и разбавлением смеси 200 *мл* спирта получают 4,7-*бис*-бензолазо-5-амино - 6 - тозиламино - 2 - фенилбензтриазол (XXI); $CuSO_4$ окисляется в IX. Р-р XXI в 80%-ном C_5H_5N (~ 20°, 12 час) образует 8 - бензолазо - 7 - амино - 2,5-дифенил - *анг* - бензобистриазол, т. пл. 253° (из бзл.-петр. эф.). Р-ция идет и в безводн. C_5H_5N, C_6H_6 или C_6H_5Cl даже в атмосфере N_2. 4,7-*бис*-бензолазо-5-амино - 6 - тозиламино - 2 - фенилбензтриазол - 4′,4″,4‴-трисульфокислоту, полученную из 0,025 моля XII и 0,01 моля Na-соли XIII при одновременном подщелочении р-ром соды при 0—3°, не удалось выделить подкислением или высаливанием. Из 1 *г* V в 50 *мл* 98%-ной CH_3COOH при 75°, нескольких капель 2,5 н. HCl и 1,5 *мл* 2,5 н. $NaNO_2$ выделяют 5-тозил-2-фенил-*лин*-бензобистриазол, т. пл. 222,5° (из 98%-ной CH_3COOH), который нагреванием в 98%-ной H_2SO_4 (90°) превращается в 5-H-2-фенил-*лин*-бензобистриазол (т-ра плавления не приведена), идентичный с в-вом, полученным ранее (Fries K., Roth E., Liebigs Ann. Chem., 1912, 389, 335). Прибавлением р-ра $NaNO_2$ к спирт. р-ру или водн. суспензии XIII и подкислением выделяют Na-соль 5-тозил-2-фенил-*лин*-бензобистриазол-4′-сульфокислоты, которая при кипячении в 2,5 н. NaOH дает Na-соль 5-H-2-фенил-*лин*-бензобистриазол-4′-сульфокислоты, образующаяся также при действии HNO_2 на XIX. 0,02 моля тетразотированного бензидина при 0—5° азосочетают с 0,0216 моля Na-салицилата, прибавлением NaOH pH доводят до 7,5 и далее азосочетают с р-ром 0,0217 моля II в 100 *мл* воды и 9 *мл* 2,5 н. HCl, подщелачивают 2,5 н. Na_2CO_3 по бриллиантовому желтому и через 12 час. отделяют диазокраситель, который при окислении воздухом при 40° в щел. р-ре в присутствии 0,4 *г* кристаллич. $MnSO_4$ и 0,5 *г* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и подкислении образует бензтриазолазокраситель. Все т-ры плавления исправлены.

XXIV. Установлено [ср. окисление воздухом азокрасителей из 1-диазо-2-нафтол-4-сульфокислоты (XXII) и резорцина (XXIII) или нафтолов (см. ссылку выше)], что красители, полученные из изомеров XXII, т. е. из 1,2,5-, 1,2,6-, 2,1,4- и 2,1,5-диазонафтолсульфокислоты и из XXIII при окислении воздухом в щел. среде в присутствии $MnSO_4$ претерпевают расщепление с образованием исходного диазосоединения. Продукты окисления были идентифицированы при помощи хроматографии на бумаге и ход р-ции был исследован с колич. точки зрения азотометрически. Ход окислительного расщепления (ОР) указанных красителей не зависит от щелочности р-ра и от примененного окислителя ($KMnO_4$, Na_2CrO_4 и H_2O_2), но только от строения активной составной части красителя. Обсужден механизм р-ции ОР красителя из XXII, XXIII

см. РЖХим, 1957, 78178. А. Emr

11349. Формазаны. VI. Формазаны и соли тетразолия, производные аминофенолов и *п*-аминобензойной кислоты. Алекса-Петровану (Formazane. VI. Formazane şi săruri de tetrazoliu derivate din aminofenoli şi acidul *p*-aminobenzoic. Alexa Petrovanu Magda), An. ştiinţ. Univ. Iaşi. Sec. I, 1955, 1, № 1—2, 308—314 (рум.; рез. русск., франц.)

При конденсации диазотированных *п*-аминобензойной к-ты, *п*- и *о*-аминофенолов с фенилгидразонами энантового (I), салицилового (II) и анисового (III) альдегидов образуются формазаны $RC_6H_4N=NCR'=$ $=NNHC_6H_5$ (IV), которые при окислении дают соответствующие соли тетразолия $RC_6H_4N^+=NCR'=$ $=NNC_6H_5Cl^-$ (V), представляющие интерес как биологич. индикаторы восстановления (Ber., 1944, 77, 991 и РЖХим, 1956, 6839). 1,5 *г* *п*-аминобензойной к-ты в 10 *мл* воды и 3 *мл* HCl (*d* 1,19) диазотируют при —5—0° 0,9 *г* $NaNO_2$ в 5 *мл* воды, добавляют при 0° 5 *г* CH_3COONa в 35 *мл* спирта, полученную смесь выливают при —5° в спирт. р-р 2,4 *г* I, выделяют IV (R = COOH-*п*, R′ = гексил) (VI), выход 70%, т. пл. 144—145° (из сп.). Р-р соли диазония, полученный из 1 *г* *п*-$H_2NC_6H_4COOH$, выливают в р-р 1,6 *г* III и 3 *г* CH_3COONa в 50 *мл* спирта, через ½ часа выделяют IV (R = COOH-*п*, R′ = $C_6H_4OCH_3$-*п*) (VII), выход 75%, т. пл. 204—205° (из сп.) Водно-спирт. р-р соли диазония, приготовленный из 1 *г* *п*-аминофенола, выливают при —5° в р-р 1,8 *г* III и 1,8 *г* NaOH в 50 *мл* спирта и 10 *мл* C_5H_5N, через несколько часов получают IV (R = OH-*п*, R′ = $C_6H_4OCH_3$-п), выход 69%, т. пл. 115—116° (из водн. сп.). Аналогично из *о*-аминофенола и II (в CH_3OH) образуется IV (R = OH-*о*, R′ = C_6H_4-OH-*о*), выход 80%, т. пл. 186° (из сп.). К 2 *г* VI в $CHCl_3$ добавляют 4 *г* $(CH_3COO)_4Pb$, получают V (R = COOH-*п*, R′ = гексил), выход 55—60%, т. пл. 251° (разл.). К 1 *г* VII в 30 *мл* абс. спирта добавляют 1,5 *мл* изоамилнитрита и 1,5 *мл* спирт. HCl, получают V (R = COOH-*п*, R′ = $C_6H_4OCH_3$-*п*), выход 65—70%, т. пл. 275—276° (разл.). Аналогично образуются V (R = OH-*п*, R′ = $C_6H_4OCH_3$-*п*), выход 55—60%, т. пл. 253° (разл.), и V (R = OH-*о*, R′ = C_6H_4OH-*о*), выход 55%, т. пл. 268—269° (разл.). V очищались высаживанием эфиром из CH_3OH-р-ра. З. Завьялов

11350. Новый путь к синтезу соединений тетразина. Скотт (Neuer Syntheseweg zu Tetrazin-Verbindungen. Scott F. L.), Angew. Chem., 1957, 69, № 15, 506 (нем.)

Конденсация нитрата триаминогуанидина с ацетилацетоном при ~ 20° приводит к гидразону $CH_3COCH_2C(CH)_3=NN=CR_2$ (I R = 3,5-диметилпиразолил-1); напротив, при кипячении образуется тетразин $RC=NNHCR=NNH$ (II), т. пл. 148°, строение которого подтверждено УФ- и ИК-спектрами. При кипячении (15 мин.) II в HCl (к-те) получают смесь 15% II, 3,5-диметилпиразола (III), выход 15%, и гидрата $HOC=NNHCR=NNH$, выход 15%, т. пл. 180°. II при нагревании (100°, много часов) со смесью HNO_3-H_2SO_4 дает 4-нитро-III, выход 60%, который образуется также при нитровании I, выход 70%. Горячая 1 н. HCl количественно расщепляет I на $CH_3COCH_2COCH_3$ и III. Б. Дубинин

11351. О больших гетероциклах. I. Образование замещенных 1,2,4-триазациклооктатетраена. Бейер, Пиль (Über höhergliedrige heterocyclische Ringe I. Die Bildung substitutierter 1.2.4-Triaza-cyclooctatetraene. Beyer Hans, Pyl Theodor), Liebigs Ann. Chem., 1957, 605, № 1—3, 50—58 (нем.)

При действии слабого основания на бромгидрат ω-бромацетофенонгуанилгидразона (I), 4-хлор-I, 4-бром-I (II) и 3-нитро-I (III) образуются при димеризации с одновременным замыканием цикла 1,2,4-триаза-3-амино-5,8-дифенилциклооктатетраен $CH=CHC(C_6H_5)=NC(NH_2)=NN=CC_6H_5$ (IV), ди-*п*-хлор-IV (IVа), ди-*п*-бром-IV (IVб) и ди-*м*-нитро-IV (IVв) соответственно. Строение IV подтверждено ИК-спектром и рядом хим. р-ций по NH_2-группе и —CH=CH-связи. Механизм р-ции не ясен. Попытка получить IV при конденсации *транс*-1,2-дибензоилэтилена (V) с $H_2NC(NH)NHNH_2 \cdot H_2CO_3$ (VI) привела к моногуанилгидразону V (VII) и дигуанилгидразону V (VIII). 1,2-дибензоилэтан (IX) с VI также образует лишь дигуанилгидразон IX (X). Циклизации в дигидро-IV, вероятно, препятствует наличие фенильных групп, так как ацетилацетон (XI) с VI гладко образует триазациклооктатриен $CH_2CH_2C(CH_3)=NC(NH_2)=NN=CCH_3$ (XII). 34 *г* I в 150 *мл* абс. CH_3OH смешивают с 20 *мл* конц. NH_4OH (или 12 *г* безводн. CH_3COONa) и после стояния получают IV, выход 37—44%, т. пл. 208° (разл; из пиридина (XIII)); хлоргидрат, т. пл. 227°; бромгидрат, т. пл. 216° (разл.); N-ацетил-IV, т. пл. 198° (из XIII); N-бензоил-IV, т. пл. 192° [из диоксана (XIV)]. Аналогично получают IVа, выход 47%, т. пл. 233° (разл.; из XIII). N-ацетил-IVа, т. пл. 248° (из XIV); N-бензоил-IVа, т. пл. 241° (из XIV). Аналогично (50°, 10 мин.) получают IVб, выход 32,4%, т. пл. 240° (разл.; из XIII). 19 *г* III в 100 *мл* абс. CH_3OH с 15 *г* CH_3COONH_4 нагревают при 50°, получают IVв, выход 40%, т. пл. 236° (разл.; из XIV). 1.4 *г* IV в 10 *мл* XIII и 2 *мл* C_6H_5NCS кипятят 5 мин., получают с колич. выходом производное тиомочевины, т. пл. 186° (из XIV). Аналогично получают производное тиомочевины IVа, т. пл. 223° (из XIV). 1,4 *г* IV с 2 *мл* C_6H_5NCO ~ 100°, 10 мин.) охлаждают, добавляют спирт. получают производное мочевины, т. пл. 224° (из XIV). 1 *г* IV в 25 *мл* CH_3OH с 2 *мл* конц. HBr охлаждают до 0°, встряхивают с избытком изоамилнитрита и осаждают насыщ. р-ром CH_3COONa в CH_3OH нитрозопроизводное, т. пл. 144 (разл.; из XIII). Из 1 *г* IV в 10 *мл* лед. CH_3COOH и Br_2 в лед. CH_3COOH добавлением 10 *мл* воды выделяют 6(7)-бром-IV, выход ~ 100%, т. пл. 214° (из XIII). 0,5 *г* IV в 25 *мл* 3%-ной спирт. KOH с 3 *мл* 30%-ной H_2O_2 нагревают до кипения, получают 3,3-азо-(1,2,4-триаза-5-8-дифенилциклооктатетраен), выход 75%, т. пл. 226° (из XIV). 0,02 моля V в 25 *мл* спирта и 10 *мл* конц. HBr с 0,05 моля VI кипятят 15 мин., получают дибромгидрат VIII, выход 78%, т. пл. 257° (из 50%-ного сп.); VIII, т. пл. 225° (из XIII — воды, 1 : 1). 0,01 моля V в 25 *мл* спирта с 0,01 моля VI и 2 *мл* конц. HBr нагревают до растворения, охлаждают до 0°, оставляют на 24 часа, получают бромгидрат VII, выход 50%, т. пл. 196° (осаждением из сп.-эф.). 0,01 моля IX в 40 *мл* CH_3OH с 0,03 моля VI и 8 *мл* конц. HBr кипятят 15 мин., получают дибромгидрат X, выход 88%, т. пл. 261°; X, т. пл. 206°. Аналогично из XI и VI (по 0,1 моля, 4 часа) получают бромгидрат XII, выход 75%, т. пл. 236° (разл.). М. Линькова

11352. Об α-ациламиноакриловых кислотах. I. О галоидных производных α-бензамидокротоновой и α-бензамидокоричной кислотах. Пфлегер, Страндтман. (Über α-Acylamino-acrylsäuren. I. Über halogenierte Derivate der α-Benzamino-crotonsäure und der α-Benzamino-zimtsäure. Pfleger Robert, Strandtmann Maximilian von), Chem. Ber., 1957, 90, № 8, 1455—1467 (нем.)

При галоидировании β-замещ. α-бензамидоакриловых к-т $RCH=C(NHCOC_6H_5)COOH$ (I а R = CH_3; б R =

$=C_6H_5$), их эфиров и азлактонов $RCH=CCOOC(C_6H_5)=N$ (IIа, б) замещается на галоид H в группе $-CH=$. Двойная связь в IIб имеет почти ароматич. характер. IIа реакционноспособнее IIб и склонен, кроме того, к присоединению Cl_2 с образованием неустойчивого дихлорида $CH_3CHClCClCOO(C_6H_5)=N$ (III) (ср. РЖХим, 1956, 9951). Осторожный щел. гидролиз $RCX=CCOO-C(C_6H_5)=N$ (IVа $R = CH_3$, $X = Cl$; б $R = CH_3$, $X = Br$; в $R = C_6H_5$, $X = Cl$; г $R = C_6H_5$, $X = Br$) приводит к соответствующим к-там $RCX=C(NHCOC_6H_5)COOH$ (Vа—г). Строение IVг подтверждается выделением при кислом гидролизе $C_6H_5CONH_2$, $C_6H_5CH_2COOH$ и $C_6H_5COCH_2OH$. Алкоголизом IVа—г получены метиловые (VIа—г) и этиловые эфиры V (VIIа—г) соответственно. V при коротком нагревании с $(CH_3CO)_2O$ переходят в азлактоны; с хлорангидридами к-т и конц. минер. к-тами эта р-ция идет уже на холоду. VIа,б с $CH_3COONa + CH_3COOH$ или с AgF дают эфир 2,5-замещ. оксазолкарбоновой-4 к-ты $RC=C(COOR')N=C(C_6H_5)O$ (VIIIа $R = R' = CH_3$), а VIIв,г в тех же условиях образуют VIIIб ($R = C_6H_5$, $R' = C_2H_5$). При бромировании IIб и II (R = 3,4-метилендиоксифенил) (IIв) в качестве побочных продуктов выделены легко разлагаемые водой бромгидраты IIб (т. пл. 150—153° (разл.)) и IIв. Проведена работа по получению из Vв,г галоидированных ацетиламиноидолов с возможным фунгистатич. действием. Так как сами Vв,г вследствие сильной склонности к образованию азлактонов для этой цели непригодны, то сделаны попытки заменить H в NH-группе на ацил. Однако прямое ацетилирование не удалось, а синтез α-фталимидокоричной к-ты (IX) идет с плохим выходом. Более успешно протекает алкилирование амидной группы. Так, действием CH_3J на метиловый эфир Iб и VIIг получены их N-метильные производные (выход 33 и 72%, т. пл. 109 и 98° соответственно), которые при омылении 2 н. NaOH переходят в $C_6H_5CH=C(COOH)N(CH_3)COC_6H_5$ (X) (выход 87%, т. пл. 106—107° (разл.)) и $C_6H_5CBr=C(COOH)N(CH_3)COC_6H_5$ (XI) (выход 81%, т. пл. 168°, разл.) соответственно, неспособные к образованию азлактонов. Полученные из X $C_6H_5CCl=C(COOH)-N(CH_3)COC_6H_5$ (XII) (выход 7%, т. пл. 149°) и XI с олеумом образуют индоны $o-C_6H_4CX=C[N(CH_3)-COC_6H_5]CO$ (XIII а $X = Cl$, б $X = Br$) соответственно, строение которых подтверждается переходом в фталевую к-ту при окислении $KMnO_4$. В охлажденную смесь 100 г гиппуровой к-ты, 35 *мл* безводн. CH_3COONa и 200 *мл* $(CH_3CO)_2O$ перегоняют ~100 *мл* CH_3CHO (из 125 *г* паральдегида и 1 *мл* конц. H_2SO_4), нагревают (55—60°, 2 часа), через 12 час. перегоняют еще 100 *мл* CH_3CHO, нагревают (55—60°, 2 часа) и выливают в 2 *л* воды, выход IIа 85%, т. пл. 93—96°. Из Iа и $(CH_3)_2SO_4$ в 2 н. NaOH (40°) получают метиловый эфир Iа, выход 58%, т. пл. 80° (из петр. эф.). В р-р 10 *г* IIа в 100 *мл* $CHCl_3$, содержащего 3 *г* $CaCO_3$, медленно пропускают (~0°, 30 мин.) Cl_2, фильтрат упаривают при 25°, остаток коротко нагревают (80—90°) с 7 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и отделяют IVа, выход 21%, т. пл. 127°. Аналогично получают IVв (при ~20°), выход 38%, т. пл. 176°; IVб (прибавление Br_2 в $CHCl_3$ при 40°), выход 25%, т. пл. 154°, и IVг (50—60°, УФ-свет), выход 36%, т. пл. 172°. IV получены также из V и $(CH_3CO)_2O$ (или конц. H_2SO_4, $POCl_3$, ацилхлориды) с выходами 80—90°. При очень медленном пропускании Cl_2 (0°, $CaCO_3$) в р-р IIа в $CHCl_3$, упаривании при 25° и добавлении петр. эфира получают III, выход 51%, т. пл. 72—76°; с водой дает Vа. IVа и $NaHCO_3$ (48 час.) образуют Vа, выход 24%, т. пл. 186° (разл.; из лед. CH_3COOH); из Iа и Cl_2 в CH_3COOH, выход 12%; из IIа и Cl_2 (аналогично IVа) и нагревания с водой, выход 30%. IVв растворяют при нагревании в 2 н. NaOH и 2 н. HCl, выделяют Vв, выход 26%, т. пл. 170° (разл.; из CH_3OH). Аналогично Vа получают Vб, выход 43%, т. пл. 174° (разл.); из Iа — выход 10%; из IIа — выход 36%. IVг и 2 н. NaOH дают Vг, выход 40%, т. пл. 186° (разл.); из Iб — выход 20%; из IIб — выход 59%. IVа и 0,25 н. NaOH в CH_3OH (20°) дают VIа, выход 61%, т. пл. 140°; из метилового эфира Iа — выход 5%. Горячий р-р IVв в CH_3OH подщелачивают 0,1 н. NaOH в CH_3OH и водой выделяют VIб, выход 68%, т. пл. 151° (из разб. CH_3OH); из метилового эфира Iа — выход 53%. Аналогично из IVа (0°, C_2H_5OH) получают VIIа, выход 52%, т. пл. 94°; из IVб получают VIIб, выход 64%, т. пл. 115°; из IVв образуется VIв (кипячение 2—3 мин.), выход 86%, т. пл. 167° (получен также из метилового эфира Iб, выход 67%); из IVг получают VIг, выход 90%, т. пл. 141° (из метилового эфира выход 70%); IVв дает VIIв, выход 82%, т. пл. 110° (из этилового эфира Iб, выход 60%); из IVг образуется VIIг, выход 82%, т. пл. 112° (из эфира выход 63%). 0,6 *г* VIа или VIб, 0,9 *г* безводн. CH_3COONa и 10 *мл* лед. CH_3COOH (трубка, 160—165°, 2,5 часа) дают VIIIа, выход 53% (из VIб) и 23% (из VIа), т. пл. 94° (из петр. эф.). Аналогично (160°, 3 часа) получают VIIIб, выход 62% (из VIIг), т. пл. 101°; из VIIIг и AgF + силикагель (140°, 1 мин.), выход 84%. VIIIа и 1 н. NaOH (кипячение 25 мин.) дают VIIIа (к-ту), выход 85%, т. пл. 180—181° (из петр. эф.); декарбоксилируется в 2-фенил-5-метилоксазол, выход 47%. VIIIб (к-та), выход 61%, т. пл. 190°, декарбоксилируется в 2,5-дифенилоксазол, выход 45%. IIв и Br_2 ($CHCl_3$, 35°, 4—5 час, УФ-свет) дают бромгидрат IIв, выход 35%, т. пл. 175—185° (разл.), из маточного р-ра выделяют (IVд R = 3,4-метилендиоксифенил, $X = Br$), выход 21%, т. пл. 216° (из бзл.). IIв и Cl_2 ($CHCl_3$, 40°, 50 мин.) дают (IVе R = 3,4-метилендиоксифенил, $X = Cl$), выход 57%, т. пл. 221° (из бзл.). Из хлорангидрида фталимидоуксусной к-ты (XIV — к-та) и Na-соли XIV (100°, 45 мин.) получают ангидрид XIV, выход 75%. Последний с C_6H_5CHO и Na-солью XIV (180°, 8 час. и нагревание продукта с 2 н. NaOH (40—50°, 30 мин.)) образует IX, выход 16%, т. пл. 250° (разл.). 0,35 *г* XII или 0,4 *мг* XI и 6 *мл* 2%-ного олеума (~20°, 30—40 час.) дают XIIIа, т. пл. 95°, и XIIIб, т. пл. 122°.

Б. Дубинин

11353. Потенциальные спазмолитические препараты. Часть I. Хинолилтиазолы. Дас, Раут (Potential antispasmodics. Part I. Quinolyl thiazoles. Das Bhaskar, Rout M. K.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, BC 16, № 6, C125—C126 (англ.)

Конденсацией 2-R-иминотиазолидонов-4 (I) с *о*-нитробензальдегидом (II) получены 5-*о*-нитробензилиден-I (III), которые при восстановлении превращаются в 2-R-амино-4,5-хинолилтиазолины (IV). Смесь I ($R = C_6H_5$) и II (по 0,02 моля) в 25 *мл* лед. CH_3COOH + + 2,5 *г* безводн. CH_3COONa кипятят 3 часа, выливают в воду и отфильтровывают III (а $R = C_6H_5$), выход 60%, т. пл. 205° (разл.; из сп.); р-р 3,3 *г* IIIа в 50 *мл* лед. CH_3COOH кипятят с Zn-пылью до обесцвечивания ~5 час.), фильтрат разбавляют водой, прибавляют конц. HCl, из осадка горячим спиртом экстрагируют IV ($R = C_6H_5$), выход 45%, т. пл. 160° (из сп.). Анало-

гично получены [перечисляются R, выход III в %, т. пл. в °C (разл.; из сп.), выход IV в %, т. пл. в °C (разл.; из сп.)]: H, 85, 250, 195 (спекается при 170°); *п*-толил, 80, 261, 50, 175; *п*-ClC_6H_4, 85, 260, 40, 145—150 (спекается при 110°); *м*-ClC_6H_4, 90, 204—206, 60, 158—160; *о*-ClC_6H_4, 55, 150, 50, 122—124; *п*-$O_2NC_6H_4$, 75, 275, 45, 198 (спекается при 175°); *м*-$O_2NC_6H_4$, 65, 115, 50, 270; α-нафтил, 75, 164—165, 40, 155—158; β-нафтил, 70, 227, 55, 148 (спекается при 110°). Б. Дубинин

11354. Исследования в области синтезов производных тиазина-1,4. I. Синтезы производных бензтиазина-1,4. II. Синтезы производных 1,2,3,4-тетрагидрофентиазина. Ф у д з и и (1.4-Thiazine誘導體の合成研究. 第1報. Benzo-1,4-thiazine 誘導體の合成. 第2報. 1,2,3,4,-Tetrahydrophenothiazine 誘導體の合成. 藤井 鐵一), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1957, 77, № 4, 347—351; 352—355 (японск.; рез. англ.)

I. Осуществлены синтезы 3-фенилбензтиазина-1,4 (I) конденсацией *о*-аминотиофенола (II) с ω-бромацетофеноном (III) или восстановлением ω-(*о*-нитрофенилтио)-ацетофенона. Попытки ввести основную боковую цепь в I к атому N были безуспешны. Р-цией бензтиазолинона-2 с диалкиламиноалкилхлоридами получают 5-R-3-(ω-диалкиламиноалкил)-бензтиазолиноны-2 (IV) (перечисляются R, диалкиламиноалкил, т. кип. в °C/*мм*, т. пл. в °C пикрата, р-ритель): H, $(CH_2)_2N(CH_3)_2$, 158—161/1, 158—159, лед. CH_3COOH; Cl, $(CH_2)_2N(CH_3)_2$, 181—186/2,5, 188—189, CH_3OH; H, $(CH_2)_2N(C_2H_5)_2$, 183—187/4, 185—187, CH_3OH; Cl, $(CH_2)_2N(C_2H_5)_2$, 194—202/4, 61—63 (основание), петр. эф.; H, $(CH_2)_3N(CH_3)_2$, 173—177/2, 194—196, лед. CH_3COOH; Cl, $(CH_2)_3N(CH_3)_2$, 175—179/1,5, 215 (разл.), CH_3OH. **IV** при гидролизе KOH образуют 2-(ω-диалкиламиноалкил)-амино-4-R-тиофенолы (V) (перечисляются R, диалкиламиноалкил, т. пл. в °C, р-ритель): H, $(CH_2)_2N(CH_3)_2$, 187—188 (пикрат), лед. CH_3COOH; Cl, $(CH_2)_2N(CH_3)_2$, 132—133, ацетон (VI); H, $(CH_2)_2N(C_2H_5)_2$, 102—103, **VI**; Cl, $(CH_2)_2N(C_2H_5)_2$, 142—143, **VI**; H, $(CH_2)_3N(CH_3)_2$, 123—124, CH_3OH; Cl, $(CH_2)_3N(CH_3)_2$, 162—163, **VI**. Конденсацией **V** с **III** получают 6-R-4-(ω-диалкиламиноалкил)-I (перечисляются R, диалкиламиноалкил, т. кип. в °C/*мм*, т. пл. в °C производных, р-ритель): H, $(CH_2)_2N(CH_3)_2$, 190—194/3, 182—183 [пикролонат (ПЛТ)], спирт-**VI**; Cl, $(CH_2)_2N(CH_3)_2$, —, 69—70 (основание), 163—164 (пикрат), **VI**; H, $(CH_2)_2N(C_2H_5)_2$, 195—203/3,5, 152—153, ПЛТ, CH_3OH; Cl, $(CH_2)_2N(C_2H_5)_2$, 202—207/2, 183—184, ПЛТ, спирт; H, $(CH_2)_3N(CH_3)_2$, 178—184/1, 127—128 (пикрат), спирт; Cl, $(CH_2)_3N(CH_3)_2$, —, 190—191 (пикрат). **VI**.

II. 1,2,3,4-тетрагидрофентиазин (VII) получают конденсацией II с 2-хлорциклогексаноном (VIII) или восстановлением *о*-нитрофенил-2-оксоциклогексилсульфида. Попытки ввести основную боковую цепь в **VII** к атому N были безуспешны. Однако конденсацией **VIII** с **V** получены 8-R-10-(ω-диалкиламиноалкил)-**VII (IX)** (перечисляются R, диалкиламиноалкил, т. кип. в °C/*мм*, т. пл. в °C производных, р-ритель): H, $(CH_2)_2N(CH_3)_2$, 177—181/3, 208—210, ПЛТ, лед. CH_3COOH; Cl, $(CH_2)_2N(CH_3)_2$, 187—196/1, 122—123 (оксалат), спирт; H, $(CH_2)_2N(C_2H_5)_2$, 205—210/3, 138—140, ПЛТ, CH_3OH; Cl, $(CH_2)_2N(C_2H_5)_2$, 190—195/1, 161—162, ПЛТ, CH_3OH; H, $(CH_2)_3N(CH_3)_2$, 178—184/2, 142—143 (оксалат); **VI**; Cl, $(CH_2)_3N(CH_3)_2$, 192—195/1, 117—118 (оксалат), спирт-петр. эф. При дегидрировании **IX** S или хлоранилом образуются фентиазины. Ю. Розанова

11355. Тиосемикарбазоны и продукты их циклизации. А в р а м о в и ч (Tiosemicarbazone şi produse de ciclizare. A v r a m o v i c i S c h e l y), An. ştiinţ. Univ. Iaşi. Sec. I, 1955, 1, № 1—2, 315—319 (рум.; рез. русск., франц.)

При конденсации тиосемикарбазида (I) с хлорацетоном (II) и фенилтиосемикарбазида (III) с ω-бромацетофеноном (IV) образуются хлоргидрат 2-амино-5-метилтиадиазина-1,3,4 (V) и бромгидрат 2-фениламино-5-фенилтиадиазина-1,3,4 (VI) — продукты циклизации соответствующих тиосемикарбазонов. 1,3-дихлорацетон (VII) и хлоральгидрат (VIII) дают с I лишь тиосемикарбазоны. 5,73 *г* I и 5 *мл* II нагревают 24 часа на водяной бане, получают V, выход 50%, т. пл. 229—230° (из сп.). При смешении 0,58 *г* V и 1,6 *г* фенилизотиоцианата в ацетоне количественно образуется 2-анилидотиоформамидо-5-метилтиадиазин, т. пл. 193—194° (из сп.). К 1 *г* IV в 15 *мл* спирта добавляют 0,84 *г* III в 20 *мл* горячего спирта, через 24 часа выделяют VI, выход 60%, т. пл. 175° (из сп.). К 10 *г* VIII в 10 *мл* воды прибавляют 10 *г* I в 15 *мл* кипящей воды, получают гидрат тиосемикарбазона хлораля, выход колич., т. пл. 100—110°. Аналогично образуется тиосемикарбазон VII, выход 50%, т. пл. 178—179° (из сп.-бзл.). С. Завьялов

11356. Тиадиазолы. Часть V. Окисление N-(аренсульфамидино)-тиомочевины. К у р ц е р (Thiadiazoles. Part V. The oxidation of N-(Arenesulphonamidino)-thioureas. K u r z e r F r e d e r i c k), J. Chem. Soc., 1957, July, 2999—3004 (англ.)

N-(*п*-толуолсульфамидино)-тиомочевины *п*-$CH_3C_6H_4SO_2NHC(=NH)NHCSNHR$ (I здесь и в других ф-лах: **а** R = H; **б** R = C_6H_5) под действием Br_2 циклизуется с почти колич. выходом в 5-замещ. 3-*п*-толуолсульфамидотиазолы-1,2,4 $N=C(NHR)SN=CNHSO_2C_6H_4CH_3$-*п* (**IIа, б**) соответственно. Так как **IIа** оказался идентичным в-ву, полученному ранее прямым ацилированием 3,5-диаминотиадиазола-1,2,4, то эта р-ция указывает на большую реакционноспособность аминогруппы в положении 3. *п*-Толуолсульфохлорид (III) и *м*-нитробензолсульфохлорид (IV) в C_5H_5N также способны замыкать I, а циклизация амидинотиомочевин $H_2NC(=NH)NHCSNHR$ (**Vа, б**) под влиянием **III** и **IV** в C_5H_5N сопровождается ацилированием; так, напр., из **Vа, б** и **III** получают **IIа, б** соответственно, вероятно, по ур-нию: 5 **III** + 3 **Vа** → 3 **IIа** + *п*-$CH_3C_6H_4SO_2SC_6H_4CH_3$-*п* + $2H_2O$ + 5HCl. Напротив, в нейтр. среде (спирте или ацетоне) **III** медленно превращает **Vа** в $H_2NC(=NH)NHCONH_2 \cdot$ *п*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ (выход 35—40%). При действии H_2O_2 в спирте на **Iа, б** главным продуктом р-ции является *п*-$CH_3C_6H_4SO_2NHC(=NH)NH_2$ (**VI**) (выход 56 и 42% соответственно), наряду с ним образуются *п*-$CH_3C_6H_4SO_2NHC(=NH)NHCONHR$ (**VII**) (выход 16 и 35%) и **IIа, б** (выход 6 и 4%). Окисление H_2O_2 в присутствии 1 *экв* HCl приводит к тем же продуктам, но в иных соотношениях (для **Iа** 35, 20 и 12% соответственно). К 50 *мл* ацетона прибавляют 0,92 *г* Na и затем р-р 9,24 *г* моногидрата **VI** в 200 *мл* кипящего ацетона; при 40° добавляют 6,75 *г* C_6H_5NCS, отгоняют в вакууме (15 мин.), прибавляют 300 *мл* воды и отделяют (0°, 12 час.) осадок, который растворяют в 250 *мл* воды при 80°, фильтруют через уголь и подкисляют конц. HCl (0°, конго), получают **Iб**, выход 56—64%, т. пл. 180—182° (из сп.), который получен также при восстановлении **IIб** Zn (фольга) + конц. HCl в спирте, выход 65%. Аналогично **Iб**, применяя 0,1 моля C_6H_5NCO и 0,08 *г-атома* Na (остаток, после отгонки р-рителя немедленно растворяют в 300—350 *мл* горячего 0,25 н. NaOH, быстро подкисляют конц. HCl, осадок растворяют в 300 *мл* ацетона-сп.), последовательно получают призмы **VIIб**, выход 70%, т. пл. 209—211° (из ацетона-сп.-бзл., 2 : 1 : 1), и в виде иголок *п*-$CH_3C_6H_4SO_2N=C(NHCONHC_6H_5)_2$, выход 18%, т. пл. 178—179° (из сп.). Р-р 2,72 *г* **Iа** в 40 *мл* спирта обрабатывают при 40° р-ром 1,6 *г* Br_2 в 10 *мл* $CHCl_3$ и немедленно выделяют **IIа**, выход 92%, т. пл. 232—234° (разл.; размягчается при 228°; из сп.-ацетона-петр. эф.). 0,02 моля **Vа** и 0,04 моля **IV** в 45 *мл* C_5H_5N нагревают (~100°, 45 мин.), прибавляют 2 раза через 15 мин. по 0,001 моля **IV**,

выливают на 300 *г* льда и 45 *мл* конц. HCl, осадок кипятят с 25 *мл* спирта и при 0° отделяют 5-амино-3-*м*-нитробензолсульфамидотиадиазол-1,2,4, выход 26%, т. пл. 272—275° (разл.; из $C_6H_5NO_2$-сп.). Из **Iб** аналогично **IIа** получают **IIб**, выход 85%, т. пл. 256—258°, который синтезирован также из **Iб** или **Vб** и **III** в C_5H_5N (100°, 45 мин.), выход 53 и 25—35% соответственно (из **Iб** одновременно образуется ди-*n*-толуолсульфонильное производное 3-амино-5-анилинотиадиазола-1,2,4 (основание — **VIII**), выход 23%, т. пл. 203—205° (из ацетона-сп.)). Из **VIII** или **Vб** и **IV** в C_5H_5N получают 5-анилино-3-*м*-нитробензолсульфамидотиадиазол-1,2,4, выход 68 и 28% соответственно, т. пл. 258—259°. Р-ция 0,01 моля N-фенил-N′-фениламидинотиомочевины и **III** (0,03 + 3 × 0,01 моля) в 45 *мл* C_5H_5N приводит к 3,5-дианилино-2,4-ди-*n*-толуолсульфотиадиазолидину-1,2,4, выход 20%, т. пл. 240—242° (из ацетона-сп.). Часть IV см. РЖХим, 1957, 41166. Б. Дубинин

11357. **Реакция органических соединений ртути с тетраацетатом свинца. Криге, Димрот, Шемпф** (Reaktion quecksilberorganischer Verbindungen mit Bleitetraacetat. Criegee Rudolf, Dimroth Peter, Schempf Roland), Chem. Ber., 1957, **90**, № 7, 1337—1342 (нем.)

При взаимодействии диарилртути с $Pb(OCOCH_3)_4$ (**I**) в C_6H_6 при 20° образуются $ArHgOCOCH_3$ и $ArPb(OCOCH_3)_3$. Диалкилртуть с **I** дает $RHgOCOCH_3$, CH_3COOR и $Pb(OCOCH_3)_2$. Скорость р-ции диалкил-(арил)-ртути с **I** падает в ряду *n*-$CH_3OC_6H_4$ > C_6H_5 > *н*-C_4H_9 > $C_6H_5CH_2$ > $C_6H_5CH_2CH_2$ > $(CH_3)_2C(C_6H_5)CH_2$. Р-ция носит ионный характер, причем взаимодействие $[(CH_3)_2CH(C_6H_5)CH_2]_2Hg$ с **I** дает $(CH_3)_2C(OCOCH_3)CH_2C_6H_5$, наряду с β,β-диметилстиролом и диметилбензилкарбинолацетатом, что свидетельствует о перегруппировке промежуточного карбониевого иона. В случае RHgR′-соединений отщепляется более электроотрицательный радикал. Впервые синтезированы (даны выход в %, т. пл. в °С): *n*-$CH_3OC_6H_4Pb(OCOCH_3)_3$, 90, 135—140 (разл.); $C_6H_5CH_2CH_2HgOCOCH_3$ (**II**), 60, 84,5; $C_6H_5C(CH_3)_2CH_2HgOCOCH_3$ (**III**), 56, 67,5—68; $(CH_3)_3CCH_2HgOCOCH_3$ (**IV**), —, 71—71,5°. **II—IV** получены также из R_2Hg и $Hg(OCOCH_3)_2$ с выходами (в %) 35, 75, —. Ф. В.

11358. **Синтез ртуть-органических бактерицидов. Ацетоксимеркурбензол. Ю Гын Ман** (유기 수은 살균제 합성연구. 류근만조선),민주주의인민공화국과학원학보, Чосон минджуджуыи инмин конхвагук квахаквон хакпо, 1955, 1, № 3, 30—37 (кор.)

Описан синтез $C_6H_5HgOCOCH_3$ (**I**) из C_6H_6, желтой HgO и лед. CH_3COOH. Во избежание полимеркурирования применяется избыток C_6H_6. Приведены данные о бактерицидной активности **I**. Я. Комиссаров

11359. **Получение некоторых триалкильных эфиров ортоборной кислоты. О'Брайен** (The preparation of some trialkyl esters of orthoboric acid. O'Brien K. G.), Austral. J. Chem., 1957, **10**, № 1, 91—93 (англ.)

$B(OR)_3$ (**I**) получены из $B(OH)_3$ и соответствующего спирта с применением азеотропной перегонки. Метод А. 0,6 моля ROH, 0,2 моля $B(OH)_3$ и 300 *мл* C_6H_6 нагревают в описанном ранее (Anderson I. R. и др., J. Appl. Chem., 1952, **2**, 241) приборе до прекращения выделения воды и перегоняют. Метод Б. 0,8 моля ROH и 0,2 моля $B(OH)_3$ нагревают, применяя колонку для фракционирования, пока т-ра паров не достигнет т-ры кипения взятого ROH, и перегоняют. Получают следующие **I** (перечисляются метод, R, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{22,5}D$): А, *н*-C_4H_9, 80, 136/30, 1,4806; А, *втор*-C_4H_9, 75, 92/10, 1,3950; А, циклогексил, 88, 323—326/750, т. пл. 56,4°; Б, CH_3, 55, 69/750, 1,3585; Б, *н*-C_3H_7, 45, 180—183/760, 1,4266; Б, *трет*-C_4H_9, 44, 65—66/11, 1,4205; Б, *н*-C_7H_{15}, 88, 192/4—6, 1,4355; Б, (2-этил)-гексил, 73, 348—352/745, 1,4365; Б, 2-октил, 83, 170/1, 1,4275. В случае **Iа** ($R = CH_3$) азеотропную смесь **Iа** и CH_3OH с т. кип. 54—60° обрабатывают H_2SO_4, охлажд. до 0°, и фракционируют. П. Аронович

11360. **Хлорирование метилхлорсиланов. Хуан Чжи-тан, Ван Бао-жень** (Chlorination of methylchlorosilanes. Huang Chin-Tang, Wang Pao-Jen), 化學學報, Хуасюэ сюэбао, Acta chim. sinica, 1956, **22**, № 2, 123—127 (кит.; рез англ.)

Действием SO_2Cl_2 на $(CH_3)_nSiCl_{4-n}$, где $n = 1, 2, 3$, в присутствии азо-*бис*-изобутиронитрила (**I**) получены следующие хлорметилсоединения (указана т. кип. в °С/*мм*): $ClCH_2SiCl_3$, 120—123/756; $CH_2Cl(CH_3)SiCl_2$, 119—125/754; $ClCH_2(CH_3)_2SiCl$, 113—115/750. Скорость р-ции падает с увеличением Si—Cl-связей и возрастает с увеличением кол-ва **I**. При р-ции $ClCH_2Si(CH_3)_3$ с SO_2Cl_2 в присутствии перекиси бензоила образуется $CHCl_2Si(CH_3)_3$, т. кип. 133—134°/749 *мм*, $n^{25}D$ 1,4430, и $(ClCH_2)_2Si(CH_3)_2$, т. кип. 160—161°/749 *мм*, $n^{25}D$ 1,4573. Я. К.

11361. **Взаимодействие диэтилдихлорсилана с чистой перекисью водорода в присутствии NH_3. Енкнер** (Über die Umsetzung von Diäthyldichlorsilan mit reinem Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von NH_3. Jenkner Herbert), Z. Naturforsch., 1956, **11b**, № 12, 757 (нем.)

В отличие от $(C_6H_5)_2SiF_2$, реагирующего с 100%-ной H_2O_2 в эфирном р-ре в присутствии безводн. NH_3 с образованием $(NH_4)_2SiF_6$, наряду с NH_4F, $(C_6H_5)_2SiCl_2$ в аналогичных условиях дает только NH_4Cl. Р-ция протекает по схеме: $R_2SiCl_2 + H_2O_2 + 2NH_3 \rightarrow R_2SiO_2 + 2NH_4Cl$. Обсуждается механизм реакции. Г. Моцарев

11362. **Кремнийорганические соединения. IX. Метилирование хлорсиланов в газообразной фазе. Беранек, Бажант. X. Гидролиз фенилхлорсиланов на окиси алюминия. Бажант, Вавручка. XI. Материальный баланс прямого синтеза метилхлорсиланов. Сетинек, Бажант, Шорм** (Organosiliciumverbindungen. IX. Über die Methylierung der Chlorsilane in der Gasphase. Beránek L., Bažant V. X. Die Hydrolyse der Phenylchlorsilane an Aluminiumoxyd. Bažant V., Vavruška M. XI. Stoffbilanz der direkten Synthese von Methylchlorsilanen. Setínek K., Bažant V., Šorm F.), Сб. чехосл. хим. работ, 1957, **22**, № 4, 1192—1198; 1293—1305; 1306—1309 (нем.; рез. англ.)

См. РЖХим, 1957, 44606, 60627, 68912.

11363. **Кремнийорганические соединения. XII. Получение гексаметилдисилоксана путем щелочного гидролиза азеотропической смеси триметилхлорсилана и тетрахлорсилана. Хваловский, Бажант** (Organokřemičité sloučeniny. XII. Příprava hexamethyldisiloxanu alkalickou hydrolysou azeotropické směsi trimethylchlorsilanu a tetrachlorsilanu. Chvalovský Václav, Bažant Vladimír), Chem. listy, 1957, **51**, № 1, 108—111 (чешск.); Сб. чехосл. хим. работ, 1957, **22**, № 4, 1199—1202 (нем.; рез. русск.)

Разработан метод получения гексаметилдисилоксана (**I**) путем щел. гидролиза азеотропич. смеси (АС) триметилхлорсилана и $SiCl_4$ (46 : 54 моль%) (в случае 10%-ного NaOH — 600 *мл* р-ра и 38,8 *г* АС). Максим. выход **I** (70—80%), т. кип. 99—101°, получается при пользовании 20—30%-ным водн. р-ром NaOH. Низшие и высшие конц-ии понижают выход. В качестве побочного продукта выделен *тетракис*-триметилсилоксисилан $[(CH_3)_3SiO]_4Si$ (т. кип. 220—222°/739 *мм*), составляющий 48,1% высококипящих в-в, образующихся при гидролизе. Karel Setínek

11364. • **Получение высших хлорсодержащих кремнеуглеводородов из метилхлорсиланов. Фриц** (Höherc chlorhaltige Silicium-Kohlenwasserstoffe aus Methylchlorsilanen. Fritz G.), Z. Naturforsch., 1957, **12b**, № 1, 66 (нем.)

Изучен термич. распад $(CH_3)_3SiCl$ (**I**) и CH_3SiCl_3 (**II**). Разложение **I** при 800°/100 *мм* приводит к жидко-

му в-ву состава $C_6H_{16}Cl_4Si_3$ строения $R_3SiCH_2SiR_2CH_2$-SiR_3 (R = CH_3 или Cl), кристаллич. плавких в-в, растворимых в C_6H_6, и неплавких нерастворимых высокомолекулярных продуктов циклич. строения. При разложении I в высоком вакууме при 230° из продуктов р-ции выделяют летучее в-во с т. размягч. 80°, легко растворимое в C_6H_6. При термич. разложении II образуются жидкие и твердые в-ва, содержащие Cl и Si—C-связи и имеющие частично линейное и частично циклич. строение. Г. Моцарев

11365. О монобромгексаметилдисилоксане и его превращениях. Ларссон (Über Monobromhexamethyldisiloxan und einige damit ausgeführte Versuche. Larsson Erik. Kgl. fysiogr. sällskap. Lund förhandl., 1956, 26, № 15, 6 S.) (нем.)

Описаны синтез $(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_2CH_2Br$ (I) и некоторые его р-ции. К 2 молям $(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3$ (II) прибавляют по каплям (30—40°, 2 часа) 0,5 моля Br_2 при УФ-освещении с одновременным пропусканием Cl_2, выход I 50%, т. кип. 58°/15 *мм*, $n^{20}D$ 1,4292, d^{20} 1,1029. 0,5 моля I прибавляют по каплям (2 часа) к 100 *мл* конц. H_2SO_4, р-р выливают на лед, экстрагируют эфиром 0,1 моля II, 0,22 моля I и 0,125 моля CH_2Br-$(CH_3)_2SiOSi(CH_3)_2CH_2Br$, т. кип. 102—104°/15 *мм*, $n^{20}D$ 1,4700, d^{20} 1,3735. В водно-спирт. р-рах NH_3 и щелочей из I образуются CH_3Br и полисилоксан. После нагревания 0,1 моля I с 0,1 моля тиогликолевой к-ты и 0,25 моля NaOH в 100 *мл* воды и 200 *мл* спирта 12 час. выделено 8,5 *г* CH_3SCH_2COOH (III), т. кип. 111—112° (?). К смеси 0,3 моля Na, 100 *мл* абс. спирта и 0,375 моля $CH_2(COOC_2H_5)_2$ прибавляют по каплям (80°) 0,3 моля I, смесь кипятят 24 часа, отгоняют спирт, разбавляют водой и экстрагируют эфиром смесь $(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_2$-$CH_2CH(COOC_2H_5)_2$ (IV), и $C_2H_5OSi(CH_3)_2CH_2CH(COOC_2H_5)_2$ выход 37,5 г, т. кип. 139—140°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,4290, d^{20} 0,9900; побочно образуются $(CH_3)_3SiOC_2H_5$ (V), $(CH_3)_3SiOH$ (VI) и II. Содержание IV подтверждено тем, что после нагревания 30 *г* смеси с спирт. р-ром 35 *г* KOH (100°, 24 часа) получено 2,6 *г* II; из остатка после удаления II при обработке 25%-ной H_2SO_4 и нагревании (170°) до прекращения выделения CO_2 получено 10,1 *г* лактона $(CH_3)_2SiCH_2CH_2COO$ (циклич.), т. кип. 116°/15 *мм*, превращающегося при действии воды в $[Si(CH_3)_2CH_2CH_2COOH]_2O$, т. пл. 53° (из гексана). Аналогично из 0,6 моля Na, 200 *мл* абс. спирта, 0,75 моля $CH_3COCH_2COOC_2H_5$ и 0,6 моля I (80°, 24 часа) получена смесь $(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_2CH_2CH(COCH_3)COOC_2H_5$ (VII) и $C_2H_5OSi(CH_3)_2CH_2CH(COCH_3)COOC_2H_5$, выход 67,2 *г*, т. кип. 114°/14 *мм*; побочными продуктами р-ции являются V, VI и II. Содержание VII подтверждено гидролизом смеси с образованием II и продуктов кетонного расщепления. Г. Моцарев

11366. Исследования в области синтеза и превращений кислородсодержащих кремнеорганических соединений. Синтез диалкил-, алкил, арил- и диарилсиландиолов и некоторые их свойства. Шостаковский М. Ф., Кочкин Д. А., Кондратьев Х. И., Рогов В. М., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 12, 3344—3353

Описаны синтез и превращения $R_2Si(OH)_2$, где R = H, CH_3, C_2H_5, C_6H_5, $C_{10}H_7$. Гидролизом R_2SiCl_2 щел. р-рами получены $(C_2H_5)_2Si(OH)_2$ (I), $C_2H_5(C_6H_5)Si(OH)_2$ (II), $(C_6H_5)_2Si(OH)_2$ (III), $CH_3(C_6H_5)Si(OH)_2$ (IV) и $(\alpha$-$C_{10}H_7)_2Si(OH)_2$ (V). К охлажд. смеси 32 *г* NaOH, 600 *мл* воды и 100 *г* эфира добавляют р-р 60 *г* $(C_2H_5)_2$-$SiCl_2$ (VI) в 0,5 *л* эфира (< 4°, 15—20 мин.); выделен I, выход 65%, т. пл. 92—92,5° (из изопентана). При гидролизе VI в нейтр. среде выход I 75%. К смеси 63,3 *г* $(C_6H_5)_2SiCl_2$, 300 *мл* эфира и нескольких капель р-ра фенолфталеина добавляют 1 н. NaOH до розового окрашивания (5°); выделен III, выход 36,5%, т. пл. 139° (из эф.-изопентана). При гидролизе $CH_3C_6H_5SiCl_2$ (1°), наряду с растворимым в воде IV, выход 1%, т. пл. 74—75° (из эф.-изопентана), выделен нерастворимый продукт его конденсации — диметилдифенилсилоксандиол, выход 40,3%, т. пл. 112—113° (из изопентана-бзл.), что подтверждает ступенчатый характер образования полисилоксандиолов. К 162 *г* $C_{10}H_7Li$ и 450 *мл* C_6H_6 добавляют 95,5 *г* $SiCl_4$ (18—20°, 2 часа, N_2), смесь нагревают 3 часа при 50—60°, выделен $(\alpha$-$C_{10}H_7)_2SiCl_2$ (VII), т. кип. 230—235°/3 *мм*, т. пл. 151—152° (из гептана-бзл.). Гидролизом VII в нейтр. среде (1,5—2 часа) получен V, т. пл. 157—158° (из бзл.-гептана). Так же, исходя из $C_2H_5(C_6H_5)SiCl_2$, получен II, т. пл. 68,5°. К смеси 37,2 *г* NaOH, 600 *мл* воды и 100 *мл* эфира добавляют р-р 60 *г* $C_2H_5SiHCl_2$ в 500 *г* эфира (3—5°, 15—20 мин.), из эфирного р-ра вместо ожидаемого силандиола выделен прозрачный гель, превращающийся затем в неплавкий высококонденсированный продукт трехмерного строения. Предложен механизм образования. Г. Моцарев

11367. Присоединение полигалоидсиланов и алкилгидридсиланов к соединениям, содержащим тройную связь. Щуковская Л. Л., Петров А. Д., Егоров Ю. П., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 12, 3338—3341

$HSiCl_3$ (I) и CH_3HSiCl_2 (II) присоединяются к в-вам типа $R_3SiC{\equiv}CR$. Для $(CH_3)_3SiC{\equiv}CCH_3$ (III) р-ция протекает в присутствии $(C_6H_5COO)_2$ (IV) при 100°. Из 13 *г* III, 2,8 *г* IV и 60 *г* I (нагревание 24 часа) выделены в-во состава $C_6H_{13}Si_2Cl_3$ ~(аддукт 1 : 1), т. кип. 117,5—119°/49 *мм*, $n^{20}D$ 1,4783, d_4^{20} 1,1426, и, по-видимому, аддукт 1 : 2, т. кип. 167—170°/38 *мм*, $n^{20}D$ 1,5041, d_4^{20} 1,3530; после метилирования выделенных продуктов при помощи CH_3MgBr получен $(CH_3)_3SiC[Si(CH_3)_3]$=$CHCH_3$, т. кип. 172—173°/748 *мм*, $n^{20}D$ 1,4518, d_4^{20} 0,8026. $(CH_3)_3SiC{\equiv}CC_6H_5$ (V) в аналогичных условиях не присоединяет I, р-ция с II происходит в присутствии Pt/C при 200—220°. Из 13,5 *г* V, 20 *г* II и 0,1 *г* Pt/C (нагревание 26 час.) получен $(CH_3)_3SiC(SiCl_3)$=CHC_6H_5, выход 85%, т. кип. 144°/21 *мм*, $n^{20,5}D$ 1,5204, $d_4^{20,5}$ 1,0693, который при метилировании превращается в $(CH_3)_3SiC[Si(CH_3)_3]$=CHC_6H_5, т. кип. 146—147°/66 *мм*, $n^{20}D$ 1,5020, d_4^{20} 0,8775. Присоединением 35 *г* $(C_2H_5)_3$-SiH к 25,5 *г* диметилацетиленкарбинола (0,2 *г* Pt/C, 160—170°, 20 час.) получен α,α-диметил-β-триэтилсилилаллиловый спирт (VI), выход 45 *г*, т. кип. 108—110°/13 *мм*, 217—218°/751 *мм*, $n^{20}D$ 1,4622, d_4^{20} 0,8628; при 210—220° получена смесь VI с циклодимером дегидратированного VI (1 : 1), т. кип. 205,5—206°/9 *мм*, $n^{20}D$ 1,4954, d_4^{20} 0,8871. Дегидратация VI $KHSO_4$ приводит к 2-метил-3-триэтилсилилбутадиену-1,3 (VII), т. кип. 91—91,5°/14 *мм*, $n^{20}D$ 1,4715, d_4^{20} 0,8145. При полимеризации VII (130°, в присутствии перекиси *трет*-бутила) образуется вязкое масло, под высоким давлением — каучукоподобный полимер. Строение полученных в-в подтверждено спектрами комб. расс. (приведены частоты). Г. Моцарев

11368. О взаимодействии окиси этилена и окиси циклогексена с органохлорсиланами. Малиновский М. С., Романцевич М. К., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 7, 1873—1876

Конденсацией окиси этилена (I) с органохлорсиланами получены в-ва типа $R'R''R'''SiOCH_2CH_2Cl$ (II), $R'R''Si(OCH_2CH_2Cl)_2$ (III) и $C_2H_5Si(OCH_2CH_2Cl)_3$ (IV). Аналогично из окиси циклогексена (V) получены $R_n Si(OCH(CH_2)_4CHCl)_{n-4}$ (VI), $CH_3SiH(OCH(CH_2)_4CHCl)_2$ (VII) и $Si(OCH(CH_2)_4CHCl)_4$ (VIII). Р-ция с I характеризуется инкубационным периодом, что объясняется промежуточным образованием (за счет примесей HCl) $HOCH_2CH_2Cl$ и последующим его взаимодействием с хлорсиланами. Приводятся для II R′, R″, R‴, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}: C_2H_5, C_4H_9, H, 75,7,

50/3, 1,4349, 0,9267; C_2H_5, C_6H_5, H, 67,5, 98—99/3, 1,5043, 1,0522; CH_3, CH_3, C_3H_7, 76,4, 71—72/15, 1,4331, 0,9472; CH_3, CH_3, CH_3, 59,2, 72—73/32, 1,4593, 1,3814; то же для III: C_2H_5, H (IIIa), 80, 66,5—68/3, 1,4464, 1,1523; CH_3, CH_2Cl, 79,7, 109/3, 1,4671, 1,2671; CH_3, $CHCl_2$, 75,5, 117—118/2,5, 1,4795, 1,3454; C_2H_5, C_2H_5, 75,3, 96—97/4, 1,4526, 1,1011; IV, выход 68,3, т. кип. 123—124°/3,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4597, d_4^{20} 1,2369. Приводятся для VI R, *n*, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}: CH_3, 1 (VIa), 70,3, 211—214/2,5, 1,4971, 1,1806; CH_3, 2, 73,4, 152—154/2,5, 1,4844, 1,1178; CH_3, 3, 68,7, 60—61,5/3, 1,4565, 0,9931. VII, выход 75,2%, т. кип. 156—157°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4865, d_4^{20} 1,1404. VIII, выход 94,2%, т. пл. 47—51°. Для получения IIIa в р-р 25,8 *г* $C_2H_5SiHCl_2$ в 100 *мл* эфира пропускают I и продукты р-ции фракционируют в вакууме. Для получения VIa к 7,47 *г* CH_3SiCl_3 прибавляют по каплям 14,72 *г* V при < 35°, нагревают 10 час. при 60—70°, через 12 час. разгоняют. С. Йоффе

11369. Синтез некоторых соединений кремния с циклоалкильными радикалами. Наметкин Н. С., Топчиев А. В., Чернышева Т. И., Докл. АН СССР, 1956, 111, № 6, 1260—1263

Изучены р-ции соединений Si, содержащих Si—H-связь, с циклогексеном (I) и метилциклопентеном-1 (II) при УФ-облучении и в присутствии $(C_6H_5COO)_2$ (III). Из 50 *г* I, 94 *г* $HSiCl_3$ и 4 *г* III (60°, 33 часа) получен $C_6H_{11}SiCl_3$ (IV) (здесь и далее при описании в-в указаны выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$ и d_4^{20}): 57,9, 194—196/756, 1,4796, 1,2296. При взаимодействии 41 *г* I с 25,3 *г* $HSiCl_3$ при УФ-облучении (53°, 46 час.) выход IV 21%. Из 32 *г* II и 54 *г* $HSiCl_3$ (78—80°, 65 час., УФ-облучение) получен $CH_3C_5H_8SiCl_3$ (V), 13,6, 80—82/5, 190—192/754, 1,4716, 1,2114. Взаимодействие 21 *г* I с 17,8 *г* CH_3SiHBr_2 и 5 *г* III (90°, 12 час.) приводит к $C_6H_{11}CH_3SiBr_2$ (VI), 28,1, 104—106/5, 1,5887, 1,5846. Таким же путем из 21 *г* I, 11,7 *г* $C_2H_5SiHBr_2$ и 5 *г* III (80°, 16 час.) получен $C_6H_{11}C_2H_5SiBr_2$, 44, 150—152/7, 1,5326, 1,5157. При р-ции 10 *г* I и 36 *г* $C_2H_5SiHCl_2$ и 4 *г* III (80°, 16 час.) получен $C_6H_{11}C_2H_5SiCl_2$, 10,7, 101—102/2, 1,4749, 1,0789. $RSiHBr_2$ реагируют энергичнее с I и II, чем $RSiHCl_2$. CH_3SiHCl_2 (VII) не реагирует с I при УФ-облучении и в присутствии III; р-ция протекает только в присутствии Pt/C. Из 40 *г* I, 57 *г* VII и 0,3 *г* Pt/C (200°, 6 час.) получен $C_6H_{11}CH_3SiCl_2$, 19,7, 200—205/ /747, 84—85/5, 1,4718, 1,0473. Полученные в-ва через Li-органич. соединения превращены в циклоалкилтриалкилсиланы. Так получены следующие $C_6H_{11}SiR_3$ (перечисляются R, исходный галоидсилан, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, т. пл. в °C, $n^{20}D$, d_4^{20}): CH_3, VI, 85, 84—85/10, −98,5, 1,4487, 0,8221; C_2H_5, IV, 86,5, 226—227/763 (236—238/756), −83,7, 1,4661, 0,8475; C_3H_7, IV, 47, 128—130/5, −70,5, 1,4684, 0,8482; C_4H_9, $C_6H_{11}SiBr_3$, 74, 142—144/2, −62, 1,4700, 0,8494. Аналогично синтезированы следующие $CH_3C_5H_8SiR_3$ (те же показатели): CH_3, V, 78, 163—165/745, —, 1,4461, 0,8160; C_4H_9, $CH_3C_5H_8SiBr_3$, 68, 136—140/2, −68, 1,4674, 0,8480. Присоединением $(C_6H_5)_3SiH$ (32 *г*) к I (10 *г*) в присутствии 0,2 *г* Pt/C (160—170°, 12 час.) получен $C_6H_{11}Si(C_6H_5)_3$, выход 20,8%, т. кип. 230°/3 *мм*, т. пл. 232°. Г. Мопарев

11370. Кремнийорганические полимерные соединения. Сунь Шу-мынь, Ван Бао-жэнь (有機硅高聚化合物. 孫樹門, 王葆仁), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1956, № 9, 7—17 (кит.)

Обзор. Я. К.

11371. Строение аддуктов *n*-хинонов с третичными фосфинами. Рамирес, Дершовиц (The structure of the *p*-quinone tertiary phosphine adducts. Ramirez F., Dershowitz S.), Chemistry and Industry, 1956, № 26, 665—666 (англ.)

В связи со строением аддуктов *n*-хинонов и R_3P обсуждается строение аддуктов хлоранила (I), 2,5-дихлорбензохинона (II) и бензохинона (III) с Ar_3P (Ar здесь и далее C_6H_5). При смешении эквимолярных кол-в I и Ar_3P в C_6H_6 образуют аддукт (IV), которому приписано строение [*n*-$Ar_3P^+OC_6Cl_4OP^+Ar_3$·*n*-$O^-C_6Cl_4O^-$]. УФ-спектр IV в спирте соответствует сумме спектров тетрахлоргидрохинона (V) и Ar_3PO. При обработке IV водн. CH_3OH образуются эквимолярные кол-ва V и *n*-(Ar_3PO... ...HO) C_6Cl_4 (OH... $OPAr_3$) (VI), т. пл. 180—182° Строение VI подтверждено тем, что его спектр в CH_3CN соответствует сумме спектров V и Ar_3PO (соотношение 1 : 2), что при прибавлении воды к р-ру 1 моля V и 2 молей Ar_3PO в CH_3OH выпадает в-во, идентичное VI. Кристаллич. аддукт (VII) Ar_3P и II (3 : 2) содержит 1 Cl^- и соответствует строению [*n*-$Ar_3P^+OC_6H_2Cl_2OP^+Ar_3$·*n*-$O^-C_6H_2Cl(P^+Ar_3Cl^-)O^-$], его УФ-спектр отвечает сумме спектров 2,5-дихлоргидрохинона и Ar_3PO (1 : 2), а также (2,5-диокси-4-хлорфенил)-трифенилфосфонийхлорида (VIII). При обработке VII водн. CH_3OH образуется VIII, т. пл. 297—298° (пикрат, т. пл. 225—226°; при обработке Na_2CO_3 образуется бетаиноподобный 3-HO-4-Cl-6-$O^-C_6H_2P^+Ar_2$, т. пл. 249—251°, из которого получен йодэтилат, т. пл. 217—219°), и аналог VI (2 атома H вместо Cl), т. пл. 163—165°. Из Ar_3P и III (1 : 1) получен 3-HO-6-$O^-C_6H_3P^+Ar_3$ (IX); пикрат, т. пл. 188—189°, при действии C_2H_5J на IX образуется йодэтилат, т. пл. 237—238°, который реагирует с C_2H_5J в щел. среде с образованием 2,5-$(C_2H_5O)_2C_6H_3PAr_3J$, т. пл. 214—215°. Из IX и HCl получен 2,5-$(HO)_2C_6H_3P^+Ar_3Cl^-$, т. пл. 296—298°. Я. К.

11372. О реакции хлорацетилхлорида, трихлорацетилхлорида и фосгена с триалкилфосфитами. Кабачник М. И., Российская П. А., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 1, 48—53

При р-ции $COCl_2$ и $(RO)_3P$ (I) (R = CH_3) получают $ClCOP(O)(OCH_3)_2$ (II), который с I (R = CH_3) дает $[(CH_3O)_2P(O)]_2CO$ (III). $ClCH_2COCl$ (IV) и Cl_3CCOCl (V) с I дают виниловые эфиры $(RO)_2P(O)C(=CX_2)OP(O)(OR)_2$ (VI). Обсуждается механизм р-ции. В 37,2 *г* I (R = CH_3) при охлаждении пропускают ток сухого $COCl_2$, по окончании р-ции пропускают ток сухого CO_2. Выход II 61,8%, т. кип. 66—67/11 *мм*, $n^{20}D$ 1,4116, d_4^{20} 1,3282. При нагревании смеси 32 *г* II и 23,1 *г* I (R = = CH_3) (4 часа, ~ 100° и 1,5 часа, 140°) получают III, выход 48,7%, т. кип. 126°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4252, d_4^{20} 1,3365 (разлагается при повторных перегонках). Для гидрата III, т. кип. 141—142°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4140, d_4^{20} 1,3080. К 0,12 моля IV при охлаждении добавляют 0,244 моля I (R = CH_3). Через ~ 12 час. выделяют VI (R = CH_3, X = H), выход 85,5%, т. кип. 128—130°/1,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4440, d_4^{20} 1,3194. В-во растворимо в воде, спирте. Для VI (R = C_2H_5, X = H), т. кип. 132—135°/1,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4402, d_4^{20} 1,1820. К 18,7 *г* V добавляют при охлаждении 24,3 *г* I (R = CH_3), выход VI (R = CH_3, X = Cl) 53,0%, т. кип. 155—156°/1,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4710, d_4^{20} 1,4914. При гидролизе с разб. HCl VI (R = CH_3, X = H или Cl) образуются теоретич. кол-ва H_3PO_4 и H_3PO_3. В. Г.

11373. Эфиры пентаэритрита и фосфористой кислоты. Кравец В. П., Приев Р. И., Научн. тр. Узб. с.-х. ин-та, 1956, 9, ч. 1, 217—220

Исследовано взаимодействие пентаэритрита (I) с PCl_3 (II) и $C_2H_5OPCl_2$ (III). При добавлении 1 моля II к 1 молю I и слабом нагревании 1 час получают циклич. эфир состава $P(OCH_2)_3CCH_2OH$ (IV) с т. пл. 172—174°, гигроскопичен, не дымит на воздухе, легко растворим в воде и спирте, не перегоняется в вакууме. При действии 2 молей II на 1 моль I получают циклич. дифосфористый эфир состава $ClOP(OCH_2)_2C(CH_2O)_2POCl$ (V), с т. пл. 112—114°, гигроскопичен, дымит на воздухе. IV и V при нагревании с водой гидролизуются. Из 1 моля I и 2 молей III (2 часа на холоду, 1 час при 120° и 12 час. при ~20°) получают циклич. эфир $C_2H_5OP(OCH_2)_2C(CH_2O)POC_2H_5$ (VI), который выделить в чистом виде не удалось. VI раство-

рим в воде и спирте, не растворим в эфире и C_6H_6. При нагревании с водой происходит гидролиз, со спиртом алкоголиз. С. Иоффе

11374. О смешанных эфирах ди-*трет*-(1,1,1-трихлор)-бутилфосфористой кислоты. Абрамов В. С., Хайруллин В. К., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 2, 444—449

Синтезировать фосфит из PCl_3 и ацетонхлороформа (I) в эфире в присутствии C_5H_5N (II) не удается; из реакционной смеси выделены монохлорангидрид ди-*трет*-(1,1,1-трихлор)-бутилфосфористой к-ты (III) и I. Взаимодействием эквимолярных кол-в III и соответствующего спирта в эфире при 0° в присутствии рассчитанного кол-ва II с последующим кипячением 1,5—2 часа синтезированы следующие смешанные эфиры фосфористой к-ты $[(CH_3)_2C(CCl_3)O]_2POR$ (даны R, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}, т. пл. в °C с разложением комплекса с CuCl): CH_3, 82, 152—154/4, 1,5040, 1,4317, 182—183; C_2H_5, 88,3, 160—160,5/4, 1,5028, 1,4190, 178, *н*-C_3H_7, 90, 168—169/3, 1,4998, 1,3853, 138; *н*-C_4H_9, 66,5, 171,5—172,5/3, 1,4997, 1,3440, 162; *н*-C_8H_{17}, 71, 202—203/4, 1,4890, 1,2546, —; *изо*-C_4H_9, 53,5, 166—167/2,5, 1,4960, 1,3397, 191; α-фурилметил, 68, т. пл. 60—61°, —, —, 136; *изо*-C_3H_7, 74,5, 166/4, 1,4968, 1,3808, 184; *втор*-C_4H_9, 76,6, 171—173/4, 1,5010, 1,3596, 172; C_6H_{11}, 74,5, 198/4, 1,5082, 1,3721, 182, т. пл. 46—47°; C_6H_5, 63, 208/4, 1,5405, 1,4101, 156. Третичные спирты — I, триметилкарбинол и ацетонциангидрин не образуют с III триалкилфосфитов. III реагирует со спиртами в отсутствие II с образованием ди-*трет*-(1,1,1-трихлор)-бутилфосфористой к-ты. К р-ру 185 *г* I и 82,5 *г* II в 200 *мл* абс. эфира прибавляют постепенно 49,6 *г* PCl_3 при 0°, кипятят смесь 1,5 часа, фильтруют и перегоняют в вакууме. Компоненты разделяются трудно. Выход III 66,5%, т. кип. 171°/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5265, d_4^{20} 1,5192. С двойным кол-вом PCl_3 образуется дихлорангидрид *трет*-(1,1,1-трихлор)-бутилфосфористой к-ты, выход 75,5%, т. кип. 118°/16 *мм*, $n^{20}D$ 1,5236, d_4^{20} 1,5280. Ф. Величко

11375. Реакции N-хлораминов с фосфитами. Петров К. А., Сокольский Г. А., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 12, 3378—3381

Диэтилхлорамин (I) со средними и кислыми алифатич. фосфитами образует эфиры диэтиламида фосфорной к-ты. Из 0,1 моля $(RO)_3P$ и 0,1 моля I в 60 *мл* CCl_4 получены $(RO)_2P(O)N(C_2H_5)_2$ (даны R, выход в %, т. кип. в °C, $n^{20}D$, d_4^{20}): C_2H_5 (II), 62, 116—119/25 *мм* (испр.), 1,4318, 1,0401; CH_3, 65, 85—86/8 *мм*, 1,4284, 1,0740. К 12,6 *г* $(C_2H_5O)_2POH$ в 20 *мл* сухого эфира при 40—50° добавлено 10,6 *г* I, выпавший $(C_2H_5)_2NH \cdot HCl$ отфильтрован, из фильтрата получены $(C_2H_5O)_2P(O)Cl$, выход 5,9 *г*, и II, выход 7 *г*. I со средними ароматич. фосфитами образует устойчивые продукты присоединения. Из 5,1 *г* I и 14,7 *г* $(C_6H_5O)_3P$ (III) в 70 *мл* эфира получен $(C_6H_5O)_3P(Cl)N(C_2H_5)_2$ (IV), выход 90%. IV (17,5 *г* в 20 *мл* CCl_4) разлагается водой (10 *мл*, 15 мин.) с образованием $(C_6H_5O)_3PO$ (V), выход 91%. При нагревании IV (14 *г*) в вакууме при 90—100° получен $(C_6H_5O)_3P{=}N(C_2H_5)$ (VI), выход 65%, т. пл. 33—34°, т. кип. 171—173°/2 *мм*. 3,5 *г* VI и 30 *мл* конц. HCl-к-ты кипятилось 1,5 часа. Смесь экстрагировалась 15 *мл* CCl_4; из водн. слоя выделен $(C_2H_5)_2NH \cdot HCl$, из слоя органич. р-рителя выделен V. Р. Стерлин

11376. Реакции алкилгипохлоритов с фосфитами. Петров К. А., Сокольский Г. А., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 12, 3377—3378

Алкилгипохлориты энергично реагируют со средними фосфитами с промежуточным образованием соответствующих фосфонийгалогенидов; последние разлагаются затем с выделением фосфатов и галоидных алкилов, причем отщепляется алкил наименьшего мол. веса. Из 4,9 *г* $(C_2H_5O)_3P$ и 2,4 *г* C_2H_5OCl (I) в 40 *мл* CCl_4 получен $(C_2H_5O)_3PO$, выход 82%, т. кип. 211—213° (испр.), $n^{20}D$ 1,4092, d_4^{20} 1,0756. Взаимодействие $(CH_3O)_3P$ и I приводит к $(C_2H_5O)(CH_3O)_2PO$, выход 85%, т. кип. 201—203°, d_4^{20} 1,1784. Из 8,1 *г* $(C_6H_5O)_3P$ и 2,1 *г* I в 40 *мл* CCl_4 получен $(C_6H_5O)_3PO$, выход 97%, т. пл. 44°; аналогично из 6,7 *г* $(C_2H_5O)_2POH$ и 3,9 *г* I в 50 *мл* CCl_4 получен $(C_2H_5O)_3PO$, выход 74%, т. кип. 210—212°, $n^{20}D$ 1,4083, d_4^{20} 1,0778. Р. С.

11377. Реакция сульфенхлоридов с фосфитами. Петров К. А., Сокольский Г. А., Полеес Б. М., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 12, 3381—3384

Алкилсульфенхлориды (0,1 моля) реагируют с триалкилфосфитами, алкилгалоидфосфитами и диалкилфосфитами (0,1 моля) в CCl_4 (30—60 *мл*) с образованием соответственно S-алкил-0,0-диалкилфосфатов (II), S-алкил-0-алкилгалоидфосфатов и II. Доказано, что тиоэфирная группа образующихся фосфатов та же, что и в исходном I. Получены (даны выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): $(C_2H_5O)_2(C_2H_5S)PO$, 85, 120—121/18, 1,4638, 1,1093; $(CH_3O)_2(ClCH_2CH_2S)PO$, 76, 119/4, 1,4952, 1,2941; $(C_2H_5O)_2(ClCH_2CH_2S)PO$, 80, 120/4, 1,4837, 1,2009; $(CH_3O)_2(CH_3ClCHCH_2S)PO$, 78, 121/3, 1,4880, 1,1212; $(C_2H_5S)P(O)Cl_2$, 78, 94—95/17—18, 1,5153, 1,4055; $(C_2H_5O)(C_2H_5S)P(O)Cl$, 84, 98—99/7—8, 1,4847, 1,2265; $(C_2H_5O)(C_2H_5S)P(O)F$, 66, 70,5—71/6, —, 1,2120; $(C_2H_5O)(ClCH_2CH_2S)P(O)Cl$, 70, 131—133/14—15, 1,5120, 1,3779; $(C_2H_5O)(ClCH_2CH_2S)P(O)F$, 76, —, 1,3581; $(C_2H_5O)_2PF$, 62, 101—102°. Два последние соединения были получены р-цией соответствующих хлоридов с SbF_3 (60°, 15 мин.). При взаимодействии р-ра C_2H_5SCl с $(C_6H_5O)_3P$ (III) в CCl_4 был получен $(C_6H_5O)_3PS$, выход 93%, т. кип. 221—222°/4 *мм*, т. пл. 47°, а при обработке 4,3 *г* *п*-$NO_2C_6H_4SCl$ в 15 *мл* CCl_4 3,5 *г* III в 10 *мл* CCl_4 получен $(п\text{-}NO_2C_6H_4S)_2$, выход 97%, т. пл. 170—171°, а из фильтрата — $(C_6H_5O)_3PCl_2$, выход 97,5%, разлагающийся при перегонке на C_6H_5Cl и $(C_6H_5O)_2P(O)Cl$, т. кип. 214—215°/20 *мм* (испр.). Р. Стерлин

11378. Переэтерификация триалкилфосфитов алифатическими спиртами. Гофман, Эсс, Юзингер (The transesterification of trialkylphosphites with aliphatic alcohols. **Hoffmann Friedrich W., Ess Richard J., Usinger Robert P., Jr**), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 22, 5817—5821 (англ.)

Кипячение $(RO)_3P$ с R'OH (R' > R) с одновременной отгонкой образующегося низшего спирта является удобным методом получения смешанных моно-(I), ди-(II) или триалкилфосфитов (III) (в зависимости от стехиометрич. соотношения реагентов). Р-цию проводят при 105—170° в течение 4—15 час.; в присутствии $AlCl_3$, Na или диэтилфосфата она протекает при 93—180° за 4—7 час. $Ti(OC_2H_5)_4$ этого эффекта не дает. Выходы составляют: I 52,8—78,1%, II 36—43,2%, III 13,8—27,9%. При взаимодействии CCl_3CH_2OH с $(C_2H_5O)_3P$ наряду с переэтерификацией, по-видимому, идет конденсация Арбузова — Михаэлиса с образованием $(C_2H_5O)_2POCCl_2CH_2OH$ (выход 8%, т. кип. 50°/0,65 *мм*, $n^{25}D$ 1,4367). Сохранение оптич. активности при р-ции с бутанолом-2, а также неопентильной группировки в случае переэтерификации неопентиловым спиртом указывает на то, что р-ция проходит с разрывом Р—О-связи без промежуточного образования карбониевого иона. В процессе работы получены следующие смешанные фосфиты (даны т. кип. в °C/*мм*, $n^{25}D$): *втор*-$C_4H_9OP(OC_2H_5)_2$, 68—69/12, 1,4174; (*втор*-$C_4H_9O)_2POC_2H_5$, 86—87/11, 1,4219; *н*-$C_4H_9OP(OC_2H_5)_2$, 75—76/12, 1,4202; (*н*-$C_4H_9O)_2POC_2H_5$, 102—103/10, 1,4262; $C_6H_5CH_2OP(OC_2H_5)_2$, 85—88/1, 1,4905; $CCl_3CH_2OP(OC_2H_5)_2$, 47—48/0,22, 1,4596; $(CH_3)_3CCH_2OP(OC_2H_5)_2$, 51—52/3, 1,4187; $(C_2H_5)_2POCH_2CF_3$, 48—49/12, 1,3718. Ф. В.

11379. О действии ангидридов органических кислот на триалкилфосфиты и диалкилфосфористый на-

рий. **Камай Гильм, Кухтин В. А.,** Ж. общ. химии, 1957, 27, № 4, 949—953

Установлено, что триалкилфосфиты реагируют с ангидридами к-т с образованием эфиров α-кетофосфиновых к-т общей ф-лы $R'COP(O)(OR)_2$ (I). Предложена схема этой р-ции, аналогичная по механизму арбузовской перегруппировке. В некоторых случаях в качестве побочных продуктов выделены димеры типа $(RO)_2P(O)CR'(OOCR')P(O)(OR)_2$ (II) и смешанные ангидриды алкокси-α-кетофосфиновых и органич. к-т типа $R'COP(O)OROCOR'$ (III). $(RO)_2PONa$ реагирует с $(CH_3CO)_2O$ при ~ 20° в эфирном р-ре, давая димерный продукт. Приведены для I, II, III R, R′, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_0^{20}. Для I: CH_3, CH_3, 78—79/4, 1,4206, 1,2109; C_2H_5, CH_3, 84—86/4, 1,4196, 1,0976; *изо*-C_4H_9, CH_3, 144—146/4, 1,4305, 1,0018; C_2H_5, C_3H_7, 124—126/4, 1,4418, 1,0580; CH_3, C_6H_5, 146—148/4, 1,5254, 1,2405; C_2H_5, C_6H_5, 157—158/4, 1,5050, 1,1591; для II: C_2H_5,CH_3, 156—157/2, 1,4325, 1,1579; *изо*-C_3H_7, CH_3, 159—162/3, 1,4312, 1,0823; *изо*-C_4H_9, CH_3, 174—178/2, 1,4375, 1,0481; для III: C_2H_5, C_3H_7, 143—145/2, 1,4385, 1,0547; C_2H_5, C_6H_5, 194—196/3, 1,5168, 1,1401. 10 *г* $(CH_3O)_3P$ и 7 *г* $(CH_3CO)_2O$ нагревались 6 час. при 110—120°. За время р-ции отогналось 3,1 *г* CH_3COOCH_3. Выделен I ($R = R' = CH_3$).

К. Вацуро

11380. **Действие четыреххлористого углерода на смешанные алкильные эфиры фосфористой кислоты. Камай Гильм, Харрасова Ф. М.,** Ж. общ. химии, 1957, 27, № 4, 953—960

В развитии предыдущих работ изучена р-ция CCl_4 (I) с некоторыми $ROP(OR')_2$ (II). II получались из $ROPCl_2$ и R OH в присутствии основания. II дают все р-ции, характерные для соединений с P^{3+}. При небольшом нагревании II реагируют с I, давая $CCl_3P(O)(OR')_2$ (III) или $CCl_3P(O)(OR)(OR')$ (IV); с выходом ниже 50%, причем в виде RCl, выделяется более легкий радикал фосфита. Для р-ции предлагается цепной механизм. При омылении IV (в случаях $R = CH_3$, $R' =$ *н*-C_4H_9; $R = C_2H_5$, $R' =$ *н*-C_4H_9; $R =$ *н*-C_4H_9, $R' =$ *изо*-C_4H_9) в запаянной трубке с 15%-ным р-ром HCl при 145—150° была выделена $CCl_3P(OH)_2$. К эфирному р-ру 20 *г* CH_3OH и 67 *г* $(CH_3)_2NC_6H_5$ (V) при перемешивании и охлаждении приливают р-р 40 *г* $(C_2H_5O)PCl_2$ в 40 *мл* эфира при т-ре 5—10°. Реакционную смесь перемешивают 1 час при 30—35°, $(CH_3)_2NC_6H_5 \cdot HCl$ отсасывают, эфир отгоняют, остаток фракционируют, получают диметилэтилфосфит, т. кип. 28—29°/14 *мм*, $n^{20}D$ 1,4110, d_4^{20} 1,0259. Аналогично синтезированы II, приведены R, R′, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}: C_2H_5, *изо*-C_3H_7, 65,5—66,5/18, 1,4150, 0,9280; C_2H_5, *н*-C_3H_7, 85—87/17, 1,4215, 0,9519; C_2H_5, *изо*-C_4H_9, 86—89/5, 1,4258, 0,9266; C_2H_5, *н*-C_4H_9, 120,5—122/10, 1,4285, 0,9330; C_2H_5, *изо*-C_5H_{11}, 110—112/10, 1,4315, 0,9152; C_4H_9, CH_3, 65—66/18, 1,4215, 0,9822; C_4H_9, *изо*-C_3H_7, 76—78/10, 1,4170, 0,9196; C_4H_9, *изо*-C_4H_9, 91—92/5, 1,4283, 0,9050. К р-ру 68,5 *г* PCl_3 в 700 *мл* абс. эфира при постоянном перемешивании и охлаждении снегом приливают смесь 37 *г* *н*-C_4H_9OH и 60,5 *г* V. К полученной массе прибавляют смесь 46 *г* спирта и 121,2 *г* V. Смесь нагревают на водяной бане 1 час, и выделяют II ($R =$ *н*-C_4H_9, $R' = C_2H_5$) с т. кип. 72—74°/13 *мм*, $n^{20}D$ 1,4262, d_4^{20} 0,9561. Аналогично получен II ($R = C_4H_9$, $R' =$ *изо*-C_5H_{11}), т. кип. 114—114,5°/4, $n^{20}D$ 1,4350, d_4^{20} 0,9151. 5,52 *г* II ($R = C_2H_5$, $R' = CH_3$), 10 *мл* абс. эфира и 1,28 *г* S смешивают, для окончания р-ции нагревают 1 час, получают $C_2H_5OP(S)(OCH_3)_2$. Для $ROP(S)(OR')_2$ приведены R, R′, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}: C_2H_5, CH_3, 88,3, 79,5—80,5/17, 1,4530, 1,1634; C_2H_5, *изо*-C_3H_7, 85,0, 106—108/23, 1,4425, 1,0176; C_2H_5, *н*-C_3H_7, 83,3, 105—107/13, 1,4475, 1,0388; C_2H_5, *изо*-C_4H_9, 75,5, 134—135/16, 1,4450, 0,9942; C_2H_5, *н*-C_4H_9, 81,3, 135—137/13, 1,4486, 0,9969; C_2H_5, *изо*-C_5H_{11}, 88,7, 127—129/5, 1,4530, 0.9881; C_4H_9, CH_3, 31,0, 100—102/13, 1,4545, 1,1144; C_4H_9, C_2H_5, 77,1, 116—117/14, 1,4502, 1,0354; C_4H_9, *изо*-C_5H_{11}, 50,6, 126—127/9,, 1,4544, 0,9695. Смесь 9 *г* этилдиметилфосфита и 10,4 *г* I нагревают с обратным холодильником на масляной бане 4 часа. Потеря в весе 3,9 *г*. Получают IV ($R = CH_3$, $R' = C_2H_5$). Аналогично синтезируют другие IV и III. Приводятся R, R′, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}. Для IV: CH_3, C_2H_5, 60,1, 116—118/10, 1,4620, 1,4368; CH_3, *н*-C_4H_9, 30,8, 125—126/7, 1,4625, 1,3264; C_2H_5, *н*-C_4H_9, 44,5, 105—107/5, 1,4602, 1,3180; *н*-C_4H_9, *изо*-C_4H_9, 50,1, 105—109/3, 1,4545, 1,2528; *н*-C_4H_9, *изо*-C_5H_{11}, 83,6, 150—151/11, 1,4575, 1,2084. Для III: *изо*-C_3H_7, 94,9, 95/4, 1,4560, 1,2883; *н*-C_3H_7, 35,6, 123—125/7, 1,4625, 1,3098; *изо*-C_4H_9, 70,0, 141—143/10, 1,4585, 1,2406; *н*-C_4H_9, 45,2, 150—153/10, 1,4600, 1,2454; *изо*-C_5H_{11} [получен из $C_2H_5OP($*изо*-$C_5H_{11}O_2]$, 45,1, 133—135/3, 1,4615, 1,2016 [получен из $C_4H_9OP($*изо*-$C_5H_{11}O_2]$, 35,0, 163—164/10, 1,4590, 1,1728.

К. Вацуро

11381. **О взаимодействии диалкилфосфористых кислот с альдегидами и кетонами. XII. Эфиры α-окси-α-фурфурилфосфиновой и α-окси-α-тенилфосфиновой кислот. Абрамов В. С., Капустина А. С.,** Ж. общ. химии, 1957, 27, № 1, 173—176

Диалкилфосфиты $(RO)_2P(O)H$ (I) с фурфуролом (II) и α-тиофенальдегидом (III) в присутствии CH_3ONa (метод А) или $(C_2H_5)_3N$ (метод Б) образуют в-ва общей ф-лы $(RO)_2P(O)CH(OH)\overline{C{=}CHCH{=}C{-}Z}$ (IV Z = O, S). Перечисляются для IV R, метод синтеза, выход в %, $n^{20}D$, d_4^{20} при Z = O: CH_3, Б, 33, —, —, т. пл. 47—48°; C_2H_5, А, 60, т. кип. 179—180°/3 *мм*, 1,4760, 1,2155; *изо*-C_3H_7, А, 47, —, —, т. пл. 61—62°; C_4H_9, Б, 44, 1,4700, 1,1044; *изо*-C_4H_9, Б, 44, 1,4655, 1,0945; при Z = S: CH_3, А, 36, —, —, т. пл. 65—66; C_2H_5, Б, 53, 1,5135, 1,2451; *изо*-C_3H_7, Б, 31, —, —, т. пл. 71—72°; C_4H_9, Б, 67, 1,5015, 1,1436; *изо*-C_4H_9, Б, 54, 1,4960, 1,1340; C_3H_5, Б, 61, 1,5280, 1,2331. $(C_2H_5)_3N$ как катализатор действует слабее, чем CH_3ONa; C_5H_5N действует еще слабее. К смеси 19,2 *г* II и 22 *г* I ($R = CH_3$) добавляют $(C_2H_5)_3N$, и смесь охлаждают холодной водой. IV ($R = CH_3$, Z = O) перекристаллизовывают из спирта-C_6H_{12}. К смеси 12,1 *г* II и 21 *г* I ($R =$ *изо*-C_3H_7) добавляют 3 капли р-ра CH_3ONa, через 12 час. добавляют еще несколько капель р-ра CH_3ONa; продукт перекристаллизовывают из спирта-C_6H_{12}. К смеси 19,2 *г* II и 38,8 *г* I ($R = C_4H_9$) добавляют 2 *мл* $(C_2H_5)_3N$. За течением р-ции следят по изменению *nD*. Через 72 часа продукт промывают р-рами $NaHSO_3$ и NaCl. После высушивания р-р пропускают через колонку с Al_2O_3. Р-цию II с I ($R =$ *изо*-C_4H_9) проводят аналогично (60 час.). Продукт промывают р-рами $NaHSO_3$, NaCl и сушат в вакуум-эксикаторе до постоянного веса. Аналогично проводят р-ции I и III. Сообщение XI см. РЖХим 1957, 74482.

В. Гиляров

11382. **Новые органические соединения фосфора. Себриан** (Nuevos compuestos organicos de fosforo. Cebrian Gregorio Ramon), Arch. Inst. farmacol. exptl. (med.), 1956, 8, № 1—2, 61—71 (исп.)

В продолжение работы (РЖХим, 1956, 9863) с целью установления инсектицидных свойств синтезирован ряд Р-содержащих в-в. $PSCl_3$ получен р-цией PCl_3 с небольшим избытком S (190°), выход колич., т. кип. 125°. $C_6H_5OPSCl_2$ (I) синтезирован р-цией $C_6H_5OPCl_2$ (II) с небольшим избытком S (190—200°), т. кип. 124°/18 *мм*. $C_6H_5OPS(OC_2H_5)_2$ получен р-цией эквимолярных кол-в I и суспензии C_2H_5ONa (III) в эфире (0°), т. кип. 153°/16 *мм*, а также постепенным прибавлением 22 *г* I к р-ру 9,2 *г* абс. спирта в 29 *г* безводн. C_5H_5N (0°, несколько часов), выход 50%. $(C_6H_5O)_2PS(OC_2H_5)$ получен аналогично р-цией эквимолярных кол-в $(C_6H_5O)_2PSCl$ (IV) и III в абс. эфире, т. кип. 220—230°/16 *мм*, или р-цией 28,4 *г* IV и 5,6 *г* абс. спир-

та в 10 *мл* безводн. C_5H_5N, выход 54%. II синтезирован взаимодействием эквимолярных кол-в PCl_3 и фенола (0°, под конец ~ 100°), выход 46%, т. кип. 90—92°/11 *мм;* одновременно получен $(C_6H_5O)_2PCl$, выход 18%, т. кип. 172°/11 *мм.* $C_6H_5OP(OC_2H_5)_2OH$ получен постепенным прибавлением р-ра 8,2 *г* III в абс. спирте (из 2,7 *г* Na) к 23, 62 *г* II, выход 90%, т. кип. 95°/12 *мм.* C_6H_5OP(*изо*-C_3H_7)OH синтезирован р-цией 100 *г* II в 23 *г* C_6H_6 и р-ра *изо*-C_3H_7ONa (из 11 *г* Na) в изопропаноле (0°), выход 68,4%, т. кип. 97°/13 *мм.* $C_6H_5OP(OCH_3)OH$ получен аналогично из 100 *г* II и CH_3ONa (из 11 *г* Na) в CH_3OH, выход 81%, т. кип. 85°/13 *мм.* При р-ции эквимолярных кол-в PCl_3 и *n*-хлорфенола (охлаждение; под конец ~ 100°) выделены *n*-$ClC_6H_4OPCl_2$ (V), т. кип. 118—120°/12 *мм,* и (*n*-$ClC_6H_4O)_2PCl$, т. кип. 205—215°/12 *мм.* При аналогичной р-ции с *o*-хлорфенолом выделены *o*-$ClC_6H_4OPCl_2$ (VI), т. кип. 116—120°/13 *мм,* и (*o*-$ClC_6H_4O)_2PCl$, т. кип. 205—210°/10 *мм.* *n*-$ClC_6H_4OP(OC_2H_5)OH$ синтезирован р-цией 146 *г* V в 110 *г* C_6H_6 и ~3,5 н. р-ра III в абс. спирте, выход 75%, т. кип. 112—113°/13 *мм.* Аналогично из 92 *г* VI в 80 *г* C_6H_6 и ~ 3,5 н. р-ра III в абс. спирте получен *o*-$ClC_6H_4OP(OC_2H_5)OH$, выход 70%, т. кип. 85—87°/13 *мм.*

А. Сергеев

11383. О реакции гидролиза. Пищимука П. С., Зап. Харьковск. с.-х. ин-та, 1957, **14(51)**, 9—12

Исходя из факта образования бензидина (I) при действии HCl и H_2SO_4 на азобензол (II), автор полагает, что под каталитич. воздействием к-т II гидролизуется, распадаясь на радикалы $C_6H_5N=$, которые, присоединяя H, переходят в $C_6H_5NH—$. При сдваивании последнего образуется I. Трифенилфосфит при 120° легко присоединяет Se, образуя $(C_6H_5O)_3PSe$ (III), т. пл. 127°, устойчивый к р-рам щелочей. Однако в присутствии солей Ag, Hg, Cu, Cd, Pb III гидролизуется немедленно с образованием $(C_6H_5O)_3PO$ (IV), селенидов и минер. к-ты. HNO_3 также гидролизует III с выделением IV, Se и HNO_2. Таким образом, гидролиз III происходит только при условии увода образующегося H_2Se из сферы р-ции. При нагревании в абс. C_6H_6 с $Hg(NHCOCH_3)_2$ красный Se не изменяется, но в присутствии воды происходит его гидролиз до H_2SeO_3. Сера в аналогичных условиях инертна.

Ф. Величко

11384. Эфиры изоцианатофосфорной кислоты и их производные. Кирсанов А. В., Жмурова И. Н., Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 4, 1002—1006

При перегонке в вакууме $(RO)_2PONCOOR'$ (I) отщепляется спирт и образуются $(RO)_2PONCO$ (II), которые проявляют р-ции, характерные для NCO-группы. II при действии воды превращаются в $(RO)_2PONH_2$ (III), со спиртами дают I, а с анилином — $(RO)_2PONHCONHC_6H_5$ (IV). Получены II ($R = CH_3$, C_6H_5 и *n*-BrC_6H_4). Наиболее реакционноспособным является диметиловый эфир. Из I ($R = R' = CH_3$) перегонкой в вакууме получили II ($R = CH_3$), выход 66%, т. кип. 75—76°/4 *мм,* $n^{20}D$ 1,4280, d_{20}^{20} 1,3136. К 0,02 моля II ($R = CH_3$) в 5 *мл* абс. эфира при охлаждении приливали 0,02 моля анилина в 5 *мл* эфира. Выход IV ($R = CH_3$) 70%, т. пл. 136—137° (из воды). При перегонке в вакууме I ($R = C_6H_5$, $R' = CH_3$) получили II ($R = C_6H_5$), выход 89%, т. кип. 184—185°/5 *мм,* $n^{20}D$ 1,5470, d_{20}^{20} 1,2828. При обработке 2,75 *г* II ($R = C_6H_5$) 10 *мл* воды образуется III ($R = C_6H_5$), выход 96%, т. пл. 148—150° (из хлф.). К 2,01 *г* II ($R = C_5H_6$) по каплям прибавили эфирный р-р 0,68 *г* анилина. Выход IV ($R = C_6H_5$) 98%, т. пл. 155—156° (из сп.). II ($R = C_6H_5$) с водн. NH_3 дает $(C_6H_5O)_2PONHCONH_2$, т. пл. 199—200° (из сп.). Перегонкой в вакууме I ($R =$ *n*-BrC_6H_4, $R' = CH_3$) получили II ($R =$ *n*-BrC_6H_4), выход 64%, т. кип. 250°/10 *мм,* т. пл. 72—74°. При обработке (2—3 часа) водой II ($R =$ *n*-BrC_6H_4) превращается в III ($R =$ *n*-BrC_6H_4), выход 85%, т. пл. 186—188° (из водн. сп.). При 60—70° р-ция заканчивается через несколько минут. К 0,2 *г* II ($R =$ *n*-BrC_6H_4) в 3 *мл* эфира добавили 0,5 *г* анилина в 0,5 *мл* эфира. Выход IV ($R =$ *n*-BrC_6H_4) 80%, т. пл. 170—171° (разл.; из CH_3CN). Из II ($R = CH_3$) с выходом 98% получили I ($R = CH_3$, $R' = C_2H_5$ или *изо*-C_3H_7). Из II ($R = C_6H_5$) получили в виде Na-соли I ($R = C_6H_5$, $R' =$ *н*-C_4H_9), выход 56%, т. пл. 161—164° (разл.), и I ($R = C_6H_5$, $R' =$ *изо*-C_4H_9), выход 51%, т. пл. 188—191° (разл.), а также I ($R = C_6H_5$, $R' = C_6H_5CH_2$), выход 78%, т. пл. 79—81°, и $((C_6H_5O)_2PONHCOO)_2CH_2CH_2$, выход 50%, т. пл. 124—126° (разл.). Из II ($R =$ *n*-BrC_6H_4) получили I ($R =$ *n*-BrC_6H_4, $R' =$ *н*-C_4H_9), выход 97%, т. пл. 61—63°, и I ($R =$ *n*-BrC_6H_4, $R' = C_6H_5CH_2$), выход 93%, т. пл. 113—115°.

М. Энглин

11385. Триароксифосфазосульфонарилы и диариловые эфиры арилсульфонамидофосфорных кислот. Кирсанов А. В., Макитра Р. Т., Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 1, 245—248

С целью изучения инсектицидных свойств получены $RC_6H_4SO_2N=P(OC_6H_4R')_3$ (I) и $RC_6H_4SO_2NHP(O)(OC_6H_4R')_2$ (II) по описанным схемам (РЖХим, 1955, 2123, 9544). Перечисляются R, R', выходы в %, т. пл. в °C для I и II (II получают гидролизом I; в скобках указан выход II — побочного продукта при получении I): H, *o*-Cl, 59,3, —, 72—73, 149—151 (14,3); H, *n*-Cl, 52,7, 96,5, 112—114, 155—157 (37,8); *o*-CH_3, *o*-Cl, 59,5, 83,4, 73—75, 130—135; *o*-CH_3, *n*-Cl, 55,2, 89,6 (33,1), 121—123, 139—140; *n*-CH_3, *o*-Cl, 52,6, —, (16,0), жидкость, 172—174; *n*-CH_3, *n*-Cl, 46,9, —, (25,4), 106—107, 165—167; H, *o*-NO_2, 78,8, 80,4, 94—95, 150—151; H, *n*-NO_2, 62,8, 84,4, 123—124, 199—200; *o*-CH_3, *o*-NO_2, 74,0, 66,2, 151—152, 161—162; *o*-CH_3, *n*-NO_2, 60,5, 85,2, 180—181, 189—192; *n*-CH_3, *o*-NO_2, 78,7, 88, 103—104, 163—164; *n*-CH_3, *n*-NO_2, 81,4, 81,2, 179—181, 173—174. К суспензии 0,09 моля *n*-ClC_6H_4ONa в 50 *мл* C_6H_6 добавляют при перемешивании р-р 0,03 моля $RC_6H_4SO_2N=PCl_3$ (III) в 25 *мл* C_6H_6, смесь кипятят 30 мин., C_6H_6 отгоняют в вакууме и к остатку добавляют 100 *мл* 0,3 н. NaOH. Осадок I отделяют и перекристаллизовывают из спирта, II — из C_6H_6. I и II ($R' =$ *o*-Cl) получают в эфире из чистого *o*-ClC_6H_4ONa (IV). Смесь после реагирования промывают дважды 1 н. NaOH и водой до исчезновения мути в промывных водах при подкислении. Для выделения II из щел. р-ра после подкисления *o*-ClC_6H_4OH отгоняют с паром. II получают кипячением 30 мин. смеси 0,001 моля I в 10—15 *мл* спирта и 1 *мл* 1 н. NaOH; спирт отгоняют, добавляют 25 *мл* воды и подкисляют HCl (к-той). II ($R = H$, $R' =$ *o*-Cl) получают кипячением 30 мин. смеси 0,09 моля IV и 0,03 моля $C_6H_5SO_2NHPOCl_2$ в C_6H_6, выход 92,7%. К 0,06 моля высушенного в вакууме при 140° $NO_2C_6H_4ONa$ добавляют р-р 0,02 моля III в 150 *мл* C_6H_6, смесь кипятят 6 час. и отсасывают кипящей. I выделяют из р-ра C_6H_6. I ($R' = NO_2$) очень легко омыляются. II ($R' = NO_2$) получают при кипячении I с 95%-ным спиртом 10—20 минут.

В. Гиляров

11386. К синтезу эфиров 8-метилкофеинилфосфиновой кислоты. Луговкин Б. П., Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 6, 1524—1526

При взаимодействии 8-хлорметилкофеина (I) с $P(OR)_3$ (II) (здесь и в других ф-лах: **а** $R = C_2H_5$, **б** $R = C_3H_7$, **в** $R =$ *изо*-C_3H_7, **г** $R = C_4H_9$, **д** $R =$ *изо*-C_4H_9) синтезированы соответствующие эфиры 8-метилкофеинилфосфиновой к-ты $R'CH_2PO(OR)_2$, где R' = кофеинил (III, к-та IV), гидролизующиеся при обработке разб. HCl в IV. Попытки синтеза тетраэтилдифосфон-8-метилкофеина или диэтилового эфира 8-хлорметилкофеинфосфиновой к-ты были безуспешны. Смесь 1,5 *г* I и 1,4 *г* IIа нагревают (152—155°, 10 мин.), повышают т-ру до 180°, образующееся густое масло растворяют в абс. спирте, упаривают, получают IIIа

выход 96,7%, т. пл. 133°. Аналогично получают (приведены III, выход в % и т. пл. в °С): б, 65,2, 70—71; в, 85,6, 121—122; г, 88,8, густая жидкость; д, 88,7, 75—76. 1,87 г IIIг и 10 *мл* разб. HCl (1 : 1) нагревают (110—120°, 5 час.) в запаянной трубке, дважды упаривают с добавлением воды, получают **IV**, выход 93,3%, т. пл. 285—286° (из CH_3COOH). Р. Глушков

11387. **Исследования фосфорорганических соединений. III. Синтез этилмеркур-O,O-диалкилдитиофосфатов. Х у Б и н - ф а н, Ч э н ь Ю й - и** (有機磷化合物的研究. III.二硫代磷酸O,O-二烴基酯乙基汞鹽的合成·胡秉方, 陳萬義 **化學學報,** Хуасюэ сюэбао, Acta chim. sinica, 1956, 22, № 6, 478—484 (кит.; рез. англ.)

Диэтилртуть (I) реагирует с O,O-диалкилдитиофосфорными к-тами (II), образуя $(RO)_2P(S)SHgC_2H_5$ (III). В случае $R = C_2H_5$ выход III 87%. Действием II на III получают $[(RO)_2P(S)S]_2Hg$ (**IV**). При 100° IV взаимодействует с I, давая **III**. Так синтезированы (даны R, выход в %, $n^{25}D$): CH_3, 73, 1,6009; C_2H_5, 67, 1,5880; *изо*-C_3H_7, 90, 1,5668; *н*-C_4H_9, 75, 1,5600; *изо*-C_4H_9, 72, 1,5595; *н*-C_5H_{11}, 64, 1,5447; *изо*-C_5H_{11}, 76, 1,5452; C_6H_5, 76, т. пл. 58°; β-$C_{10}H_7$, 70, т. пл. 103—105°. При т-ре > 120° III диспропорционируются на **I** и **IV**; при дальнейшем нагревании **IV** разлагается с выделением HgS. III обладают инсектицидными и фунгицидными свойствами. Ингибирующая способность (ИС) **III** по отношению к *Alternaria tenius* (C_2H_5HgCl, ИС = 100). CH_3 132, C_2H_5 118, *изо*-C_3H_7 133, *изо*-C_4H_9 136, *н*-C_4H_9 114, *изо*-C_5H_{11} 113, *н*-C_5H_{11} 90, C_6H_5 82, β-$C_{10}H_7$ 40. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 57565. Ф. Величко

11388. **О получении асимметрического фосфониевого соединения с различными алифатическими радикалами. К а м а й Г и л ь м, Х и с м а т у л л и н а Л. А.,** Ж. общ. химии, 1956, 26, № 12, 3426—3430

Описано получение асимметрич. бромистого этил-*н*-бутилбензилаллилфосфония (I) по схеме: *н*-бутилдихлорфосфин (II) → диэтил-*н*-бутилфосфин (III) → → хлористый диэтил-*н*-бутилбензилфосфоний (IV) → (приводится возможная схема разложения) этил-*н*-бутилбензилфосфин (V) → **I**. Разделение **I** на оптически активные компоненты с помощью Ag-соли *п*-бромкамфорсульфоновой к-ты не удалось. Аналогично III получены (указаны выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): диметил-*н*-бутилфосфин, 44,4, 69—70/100, 1,4458, 0,7855, и ди-*н*-пропил-*н*-бутилфосфин, 42,5, 107—108/33, 1,4579, 0,8130. Хлористый диметил-*н*-бутилбензилфосфоний (т. пл. 147—148°), хлористый ди-*н*-пропил-*н*-бутилбензилфосфоний (VI) (т. пл. 154,5—155°) получены аналогично **IV**. 23 *г* эфирного р-ра **II** и C_2H_5MgBr (из 24 *г* Mg и 116 *г* C_2H_5Br) нагревают 1 час при 100°. Перегонкой в токе CO_2 выделяют **III**. Выход 42%, т. кип. 110—111°/100 *мм*, $n^{20}D$ 1,4596, d_4^{20} 0,8094. Добавлением 30 *г* $C_6H_5CH_2Cl$ к **III** в токе CO_2 получают **IV**. Т. пл. 148—149° (из сп.-ацетона). Смесь 23,7 *г* **IV** и 1,5 *г* III при > 300° разлагается с выделением C_2H_4 и C_4H_8. Из полученной жидкости (20,9 *г*) после промывки конц. NaOH выделяют **V**, т. кип. 125—129°/6 *мм*, $n^{20}D$ 1,5310, d_4^{20} 0,9338. Из 4,3 *г* **V** в 30 *мл* абс. эфира и 2,5 *г* $CH_2{=}CHCH_2Br$ (**VIIa**) в 20 *мл* эфира получено (после промывки эфиром) 4,6 *г* **I**, т. пл. 87—89°. Разложением **VI** получен пропил-*н*-бутилфосфин (**VII**), т. кип. 118—120°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,5090, d_4^{20} 0,9467. Нагревание (3 часа) 2,2 *г* **VII** с 1,3 *г* (**VIIa**) не привело к образованию кристаллич. бромистого пропил-*н*-бутилбензилаллилфосфония. Ю. Гололобов

11389. **Синтез 2,5-диокси-1,3-дитиа-2-стибинациклогексана. Ч ж а н С и н ь, Ц з и Ж у - ю н ь** (2,5-二羥基-1,3-二間硫雜-2-銻雜六圜的合成·章辛, 褚汝還), 科學通報, Кэсюэ тунбао, Научн. вестн. Scientia, 1957, № 14, 434 (кит.)

Для сопоставления с димеркаптопропанолом синтезирован $\overline{SCH_2HOCHCH_2SSb}OH$, плавится неполностью при 170°. Я. Комиссаров

11390. **Исследование в области синтеза этиленовых производных. Сообщение VIII. Синтез *цис*- и *транс*-1-бром-2-арилселеноэтиленов. К ь е р и ч и, М о н т а н а р и** (Ricerche sulla etilenazione. Nota VIII. Sintesi dei cis e trans 1-bromo-2-aril-seleno-etileni. C h i e r i c i L u i g i, M o n t a n a r i F e r n a n d o), Gazz. chim. ital., 1956, 86, № 12, 1269—1277 (итал.)

Установлено сходство в поведении RC_6H_4SeBr (**Ia—в**) (здесь и далее **а** R = H, **б** R = *п*-NO_2, **в** R = *м*-NO_2) и RC_6H_4SBr при взаимодействии с C_2H_2, что в особенности относится к конфигурации продуктов р-ции. *Транс*-$RC_6H_4SeCH{=}CHBr$ (**IIa**) синтезирован пропусканием C_2H_2 в 150 *мл* безводн. $CH_3COOC_2H_5$, насыщ. C_2H_2 (0°, ~ 1 часа), к которому в течение 90 мин. прибавляли р-р 18 *г* **Ia** в 150 *мл* $CH_3COOC_2H_5$ (0°, 2,5 часа), выход неочищ. **IIa** 58,8%, т. кип. 107—108°/3 *мм*. Аналогично получены: из **Iб** — *транс*-(**IIб**), выход 41,3%, т. пл. 94—95° (из лигр.) (наряду с небольшим кол-вом *п,п'*-динитродифенилдиселенида (III), т. пл. неочищ. III 181—183°, и из **Iв** — *транс*-(**IIв**), выход 38,6%, т. пл. 52,5—53,5° (из петр. эф.) (наряду с небольшим кол-вом *м,м'*-динитродифенилдиселенида), т. пл. (неочищ.) 75—80°; *о*-изомер не реагирует. *Транс*-$C_6H_5SeCH{=}{=}CHCOOH$ (**IV**) синтезирована р-цией 7,95 *г* C_6H_5SeH (**V**) и 5,35 *г* *транс*-β-хлоракриловой к-ты (**VI**) в 75 *мл* спирта в присутствии 10,5 *г* $NaHCO_3$ (~80°, 2 часа), выход 93%, т. пл. 127—128° (из лигр.). *Цис*-изомер **IV** (**IVa**) получен аналогично **IV** из *цис*-изомера **VI** (~ 80°, 0,5 часа), выход 57,3%, а также р-цией 15,7 *г* **V** и 7 *г* пропиоловой к-ты (**VII**) в 100 *мл* спирта в присутствии C_2H_5ONa (из 4,6 *г* Na и 100 *мл* абс. спирта, ~80°, ~ 2 часа), выход 52,9%; т. пл. 125—126,5° (из бзл.+лигр.). *Цис*-*п*-нитро-IV (**VIII**) синтезирована р-цией 6,81 *г* *п*-нитрофенилселеноцианата и 3,36 *г* KOH в 68 *мл* спирта (~80°, 5 мин.) с последующим прибавлением 2, 10 *г* **VII** (~ 80 ~ 1 час), выход 43%, т. пл. 229—230° (из ксилола). Р-ция 5,7 *г* **IV** в 40 *мл* лед. CH_3COOH с 4 *г* Br_2 в 15 *мл* лед. CH_3COOH (0—10°, 2 часа) с последующим разложением 400 *мл* воды привела к смеси 22,3% **II** и 77,7% его *цис*-изомера, выход 73,3%, т. кип. 114—117°/4,5 *мм*. Аналогичной р-цией из *цис*-**IV** получена смесь 29,7% **II** и 70,3% *цис*-изомера, выход 50,1%, т. кип. 113—118°/3 *мм*. Состав смесей изомеров **II** определен аргентометрич. титрованием (при 25° в KOH практически отщепляется Br лишь от *цис*-изомера). При аналогичном бромировании **VIII** выделены *транс*-**IIб**, его *цис*-изомер, т. пл. 78—79° (из лигр.), и **III**, разделенные хроматографированием на Al_2O_3. Изомеризация **IVa** (20 *мм*, 260°, 15 мин.) привела к смеси **IV** и **IVa**; **IV** в тех же условиях не изменяется. $C_6H_5SeC{\equiv}CH$ синтезирован р-цией суспензии 6,32 *г* смеси изомеров **II** (полученной из **V**) в 10 *мл* спирта и 1,6 *г* KOH в виде 10%-ного спирт. р-ра (~ 20°, ~ 2 часа), выход 70,9%, т. кип. 104—105°/17 *мм*; Ag-соль, т. пл. 123° (разл.). Сообщение VII см. РЖХим, 1957, 47858. А. Сергеев

11391. **Некоторые бифенилилселеноцианиды. Ч е р н и а н и, П а с с е р и н и** (Su alcuni bifenilil-selenocianuri. C e r n i a n i A., P a s s e r i n i R.), Boll. scient. Fac. chim. industr. Bologna, 1956, 14, № 4, 107—108 (итал.)

Для решения некоторых стереохим. проблем в ряду бифенила синтезированы его Se-производные. 3-селеноцианбифенил (I) получен действием водн. р-ра KSeCN на нейтрализованный CH_3COONa диазораствор из 1,6 *г* 3-аминобифенила. 3,2 *мл* конц. HCl и 0,8 *г* $NaNO_2$ в 12 *мл* воды (~ 20°, 2 часа, 60—70°), т. кип. 216—218°/18 *мм*. *Бис*-(бифенил-3)-диселенид (II) син-

тезирован из 3,8 *г* I и 2,8 *г* K_2CO_3 в 10,5 *мл* CH_3OH (перемешивание 2 часа) с последующей обработкой 52 *мл* C_6H_6 и 102 *мл* насыщ. р-ра H_3BO_3, выход 76%, т. пл. 88—90° (из ацетона). *x,x*-Динитро-3-селеноцианбифенил получен нитрованием 4 *г* I 10 *мл* HNO_3 (*d* 1,52) (1 час), выход 0,7 *г*, т. пл. 182—183° (из лед. CH_3COOH). 3-нитро-4-селеноцианбифенил (III) синтезирован действием KSeCN на суспензию 2,6 *г* 3-нитро-4-аминобифенила в 20 *мл* лед. CH_3COOH после диазотирования нитрозилсерной к-той, выход 55%, т. пл. 124—125° (из разб. CH_3COOH). *Бис*-(3-нитробифенил-4-)-диселенид (IV) синтезирован из 2,8 *г* III аналогично II, выход 36%, т. пл. 180—181° (из ацетона). 3-нитробифенилселениновая-4 к-та получена окислением 1 *г* IV в 1 *мл* диоксана 2 *мл* 30%-ной H_2O_2 (5—10°), т. пл. 175—176° (из разб. сп.). 4′-метокси-4-аминобифенил (V) получен восстановлением (Sn + + HCl) 4′-метокси-4-нитробифенила, выход 66%, т. пл. 141—142° (из сп.). 4′-метокси-4-ацетаминобифенил синтезирован р-цией 7 *г* V в 30 *мл* лед. CH_3COOH и 3,6 *мл* $(CH_3CO)_2O$, т. пл. 204—205° (из разб. сп.). 4′-метокси-4-селеноцианбифенил получен аналогично I из V, т. пл. 128—129°. А. Сергеев

11392. Нитрование перфторолефинов двуокисью азота. Кнунянц И. Л., Фокин А. В., Докл. АН СССР, 1956, 111, № 5, 1035—1038

Реакция N_2O_4 с перфторолефинами носит радикальный характер и приводит к динитроперфторалканам и β-нитроперфторалкилнитритам с общим выходом до 90%. По реакционной способности перфторолефины располагаются в следующий ряд: $CF_2{=}CF_2$ (I) > > $CF_3CF{=}CF_2$ (II) > $CF_2CF{=}CFCF_2$ (III) > $(CF_3)_2C{=}$ $={CF_2}$ (IV). Из I в CCl_4, $CHCl_3$, CCl_2F_2 или $CClF_2CClF_2$ при 20° (в отсутствие р-рителей р-ция протекает взрывообразно) получены в равных кол-вах $CF_2(NO_2)$-CF_2NO_2 (здесь и далее при описании в-в указаны т. кип. в °C, $n^{20}D$ и d_4^{20}), 57—58, 1,3249, 1,622 и $CF_2(NO_2)CF_2ONO$, 17, 1,3002 (0°), 1,5310 (0°). Нитрованием II при 100° в отсутствие р-рителей получены $CF_3CF(NO_2)CF_2NO_2$ (в незначительном кол-ве), 76, 1,3141, 1,6313, и в качестве основного продукта р-ции $CF_3CF(NO_2)CF_2ONO$ (V), 57, 1,3276, 1,637. Взаимодействие III с N_2O_4 происходит только в узком интервале 130—160° и приводит к $CF_2CF(NO_2)CF(NO_2)CF_2$, 62°/ /100 *мм*, 1,3640, 1,7721, и $CF_2CF(ONO)CF(ONO)CF_2$, 20, —, 1,5481. IV реагирует с N_2O_4 при 180°, получены (в равных кол-вах) $(CF_3)_2C(NO_2)CF_2NO_2$, 92, 1,3212, 1,660, и $(CF_3)_2C(NO_2)$—CF_2ONO (VI), 48, 1,2870, 1,598. Строение V и VI доказано омылением их в соответствующие α-нитроперфторкарбоновые к-ты: CF_3CF-$(NO_2)COOH$ и $(CF_3)_2C(NO_2)COOH$. Нитрование хлорфторолефинов ($CF_2{=}CFCl$ и $CFCl{=}CFCl$) протекает более сложно: наряду с присоединением NO_2 по кратной связи от продуктов р-ции отщепляется $ClNO_2$, который с исходным олефином дает продукты хлорирования, нитрозирования и нитрования. Р. Стерлин

11393. Предпочтительные реакции обмена у высокофторированных галоидных алкилов. I. Получение некоторых фторированных йодистых аллилов. Миллер, Фейнберг (Preferential replacement reactions of highly fluorinated alkyl halides. 1. Preparation of certain fluorinated allyl iodides. Miller William T., Jr, Fainberg Arnold H.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 15, 4164—4169 (англ.)

При взаимодействии с р-ром NaJ в ацетоне 3-хлорпентафторпропен (I) и 2,3-дихлортетрафторпропен (II) легко превращаются соответственно в 3-йодпентафторпропен (III) и 2-хлор-3-йодтетрафторпропен (IV); 1,1,2,3-тетрахлордифторпропен (V), 1,3-дихлортетрафторпропен, α-хлор-α,α-дифтортолуол (VI) и 1,2,3-трихлорпентафторпропан (VII) (24—150 час., кипячение) не реагируют. Приведены соображения о механизме р-ции I и II с NaJ, заключающегося в атаке J^- на γ-атом C с аллильной перегруппировкой и отщеплением Cl^- по $SN2'$-механизму. Из 1,2-дифторгексахлорпропана (VIII), 1,1,2,3-тетрахлортетрафторпропана (IX) или 2-фторгептахлорпропана (X) получен VII, превращенный далее через I в гексафторпропен (XI) и 1-хлорпентафторпропен (XII). Из бензотрихлорида (XIII) получены бензотрифторид (XIV), VI и α,α-дихлор-α-фтортолуол (XV), а из гексахлорпропена (XVI) — 3-фторпентахлорпропен (XVII), V и 1,1,2-трихлортрифторпропен (XVIII). 1,2,2,3-тетрахлортетрафторпропан (XIX) превращен в II. Хлорфторуглероды образуют с CH_3OH (МС) и с C_2H_5OH (ЭС) следующие азеотропные смеси (перечислены исходное в-во, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, спирт, содержание МС или ЭС в смеси в %, т. кип. смеси в °C/*мм*, $n^{20}D$ смеси): I, 6,5/741, —, МС, 2, 5,5/741, —; I, —, —, ЭС, < 1, 6/740, —; VII, 73/739, 1,3501, МС, 10, 51,9/739, 1,3432; VII, —, —, ЭС, 20, 61,6/756, 1,3514; II, 43,9/739, 1,3484, ЭС, 6, 41,3/739, 1,3492; 1,2-дихлоргексафторциклобутан (XX), 59,2/745, 1,3342, МС, —, 45,4/745, 1,3320; XX, —, —, ЭС, 6, 51,5/739, —; 1,2-дибромгексафторциклобутан, 132,6/ /745, 1,3884, ЭС, —, 73/745, —; гексафторциклобутен, 0,2/739, —, ЭС, < 1, 0,1/739, —; 1,2-дибромтетрафторэтан, 46,3/735, 1,3702, МС, —, 39,8/735, 1,3662. Смесь 122 *г* HF, 173 *г* HgO и 0,33 моля VIII нагревали 40 час. при 175°; выход VII 70%, т. кип. 73,9°, т. зам. —141,3° (α) и —135° (β), d_4^{20} 1,6541, d_4^{30} 1,6310. Аналогично из 0,14 моля IX, 93 *г* HF и 32 *г* HgO (24 часа, 175°) получено 65% VII. Другим путем VII получен из 0,53 моля X и SbF_3Cl_2 (из 1,2 моля SbF_3 и 0,62 моля Cl_2); выход 109 *г* после отгонки из хинолина для связывания летучих солей Sb. К 500 *г* 90%-ной Zn-пыли и 20 *г* $ZnCl_2$ в 1,4 *л* абс. спирта при охлаждении водой прибавлено 1188 *г* VII с одновременной отгонкой азеотропной смеси; выход I 95%, т. кип. 7,3°, т. зам. —139,8°, d_4^0 1,5152; дибромид, т. кип. 113,1°, т. зам. —118°, $n^{20}D$ 1,4028, d_4^{20} 2,2016. Смесь SbF_3Cl_2 (из 0,61 моля SbF_3 и 0,18 моля Cl_2) и 0,61 моля I нагревали 21 час при 95—105° и 12 час. при 125—130°; выделены XI, выход 7%, т. кип. —29,7°, т. зам. —155,5°, и XII, выход 63%, т. кип. 8°, т. зам. —150,1°, d_4^0 1,5158; дихлорид, т. кип. 73,4°, т. зам. —55,1°, $n^{20}D$ 1,3530, d_4^{20} 1,6634. К 1,5 моля XIII при 115—120°/50 *мм* добавлено 1,5 *экв* SbF_3; из дистиллята после обработки 10 *мл* хинолина выделены XIV, выход 1%, т. кип. 102,2° (46,5—47,5°/100 *мм*), т. зам. —28,9°, $n^{20}D$ 1,4148, d_4^{20} 1,1887; VI, выход 19%, т. кип. 140,6° (79—81°/100 *мм*), т. зам. —49,8°, $n^{20}D$ 1,4648, d_4^{20} 1,2509; XV, выход 46%, т. кип. 108—113°/100 *мм*, 94,8°/50 *мм*, т. зам. —26,8°, $n^{20}D$ 1,5126, d_4^{20} 1,3116. В аналогичных условиях из 5 молей XVI (т. кип. 141,4°/100 *мм*, т. зам. —72,9°, $n^{20}D$ 1,5491, d_4^{20} 1,7621) и 4 молей SbF_3 при 200—230°/ /100—150 *мм* получены XVII, выход 15—79% (здесь и далее изменение выхода связано со скоростью отгонки), т. кип. 170,3°, т. зам. —95,5°, $n^{20}D$ 1,5053, d_4^{20} 1,7075; V, выход 62—15%, т. кип. 128,1°, т. зам. —102,8°, $n^{20}D$ 1,4572, d_4^{20} 1,6562; XVIII, выход 7—1%, т. кип. 88,4°, т. зам. —114,9°, $n^{20}D$ 1,4094, d_4^{20} 1,6165. Дехлорированием XIX (т. кип. 112,3°, т. зам. —45,9°, $n^{20}D$ 1,3960, d_4^{20} 1,7184) получен II, выход 90%, т. кип. 44,8°, т. зам. —120,7°, d_4^{20} 1,5399; дибромид, т. кип. 86,7°/ /100 *мм*, т. зам. —44°, $n^{20}D$ 1,4471, d_4^{20} 2,2480. Смесь 7,5 моля I, 9,1 моля NaJ и 3,5 *л* ацетона кипятили 10 дней; получено 3,8 моля III, т. кип. 54,7°, т. зам. —130,6°, $n^{20}D$ 1,3886, d_4^{20} 2,1093; выделены также другие продукты. Из 4,94 моля II и 5,5 моля NaJ в 2 *л* ацетона (45 час., 20°) получен IV, выход 85%, т. кип.

92,4° (37,5°/100 *мм*), т. зам. —106,6°, $n^{20}D$ 1,4409, d_4^{20} 2,1567.

А. Берлин

11394. **Производные ферроцена. Часть III. Циклопентадиенилкарбонилы железа. Халлам, Посон** (Ferrocene derivatives. Part III. Cyclopentadienyliron carbonyls. Hallam B. F., Pauson P. L.), J. Chem. Soc., 1956, Aug., 3030—3037 (англ.)

Разработаны два метода синтеза несимметрично замещ. производных ферроцена (I) на основе $C_5H_5Fe(CO)_4FeC_5H_5$ (II). Подтверждено, что термич. разложение II приводит к I. Показано, что если вести разложение II в присутствии бензил- (III) или 1,3-дифенилциклопентадиена (IV), образуется бензил-(V) и 1,3-дифенилферроцены (VI) соответственно. При попытке синтезировать *бис*-(1,3-дифенилциклопентадиенилжелезо)-тетракарбонил (VII) из IV и $Fe(CO)_5$ (125 или 150°, 4 часа) получен только 1,3,1′,3′-тетрафенилферроцен (т. пл. 219—220°), из чего сделан вывод, что VII не образуется из-за пространственных препятствий. Из III и $Fe(CO)_5$ получен *бис*-(бензилциклопентадиенилжелезо)-тетракарбонил (VIII), последний разлагается термически (180°/20 *мм*, 90 мин.), образуя 1,1′-дибензилферроцен, т. пл. 102°. Показано, что при окислении II кислородом воздуха в конц. H_2SO_4 не удается выделить кристаллич $(C_5H_5Fe(CO)_2)_2O_4$, но при добавлении р-ра $BaCl_2$ медленно образуется хлорид циклопентадиенилдикарбонилжелеза (IX). Соответствующий бромид (X) получен окислением II бромом, а йодид (XI) [т. пл. 117—118° (разл.)] — обменной р-цией IX с NaJ. Найдено, что при взаимодействии IX, X или XI с C_6H_5Li или $C_6H_5C{\equiv}CNa$ образуется II, а при действии C_5H_5Na или C_5H_5Li, кроме I и II, выделено дициклопентадиенилкарбонилжелезо $C_5H_5Fe(CO)_2C_5H_5$ (XII). Для XII, исходя из различных теоретич. представлений о природе связи в ферроценоподобных соединениях (РЖХим, 1955, 36635; Ruch, Fischer, Z. Naturforsch., 1952, **7b**, 676), возможны две структуры: XIIa, где оба C_5H_5-кольца связаны с железом ферроценоподобной связью (π-C_5H_5), и XIIб, где имеется одно π-C_5H_5-кольцо, а другое связано с железом обычной σ-связью. Авторы экспериментально доказали справедливость структуры XIIб изучением бензилциклопентадиенилциклопентадиенилдикарбонилжелеза (XIII), последний, в противоположность XII, может существовать в виде двух изомеров, если природа C_5H_5-колец различна. Оба изомера выделены: 1) окислением VIII получено бромистое бензилциклопентадиенилдикарбонилжелезо (XIV) и из него действием C_5H_5Li — XIIIв (с $C_6H_5CH_2$-группой в π-C_5H_5-кольце); 2) взаимодействием X с $C_6H_5CH_2C_5H_4Li$ получен XIIIг (с $C_6H_5CH_2$-группой в σ-C_5H_5-кольце). С помощью ИК-спектров показано, что XIIIв и XIIIг являются разными в-вами (совпадают только частоты CO-групп). При действии HBr на XIIIв и XIIIг получены XIV и X соответственно. XIIIв разлагается (15—20°, 4 дня), образуя V (т. пл. 76°), что можно рассматривать, как второй метод синтеза несимметрично замещ. ферроценов. Исследовано взаимодействие C_5H_5Na с $Fe(CO)_4J_2$ (при 15—20° получены I, II и XII с низким выходом) и с $Fe(CO)_2Cl_2$ (получен I, выход 43%). Действие $(C_6H_5)_3P$ на II и IX привело к вытеснению C_5H_5-групп. Из 30 *г* циклопентадиена (XV) и 45 *г* $Fe(CO)_5$ (автоклав; атмосфера CO_2; 12 час., 135°) получают II, выход 78%, т. пл. 192° (из водн. C_5H_5N); ИК-спектр: 1762, 1773, 1945, 1959, 1988, 2052 *см*$^{-1}$ в CO-области; УФ-спектр: $\lambda_{макс}$ 212, 343 и 598 *мμ* (lg ε 4,46, 3,95, 3,16). II получают также из 2,8 *г* XV и 3,64 *г* $Fe_2(CO)_9$ (140°, 6 час.) с выходом 60%. Продуванием воздуха (4 часа) через р-р 1,75 *г* II в смеси 100 *мл* спирта, 50 *мл* $CHCl_3$ и 10 *мл* 34%-ной HBr получают после очистки хроматографированием на Al_2O_3 X, выход 65%, т. пл. 98—102° (105—107° в вакууме) (из $CHCl_3$-петр. эф.). X получают также из 2,72 *г* II и 1,4 *г* Br_2 в 200 *мл* $CHCl_3$ (прибавление 1 час.; 15—20°, 2 часа), выход 82%. При нагревании II, IX или X (100 *мг*) образуется I, выходы 40, 44 и 60% соответственно. При нагревании 1,1 *г* IV и 1,8 *г* II (автоклав; CO_2; 3 часа 170°) получают после хроматографирования VI, выход 250 *мг*, т. пл. 107°. Р-р C_5H_5Na получают из 0,5 *мл* XV и 0,12 *г* Na в 25 *мл* тетрагидрофурана (N_2), к нему прибавляют 1,29 *г* X (1 час, 15—20°) и после хроматографирования (Al_2O_3) выделяют II, выход 15—20%; I, выход 5—10%, и XII, выход 15%, т. пл. 46° (из петр. эф. при —70°); XII диамагнитно; УФ-спектр: $\lambda_{макс}$ 211, 320, 596 *мμ* (lg ε 4,36, 3,9, 2,99); ИК-спектр: 1954, 2031 *см*$^{-1}$ в CO-области. Замена X на IX или C_5H_5Na на C_5H_5Li выхода XII не повышает. XII разлагается при 15—20°, образуя I, а при 90°— немного I и II. 250 *мг* XII в 25 *мл* петр. эфира при действии 20 *мл* конц. HCl (40 мин.) образуют IX, выход 68%, т. пл. 84—87°. III получают из $C_5H_5CH_2Cl$ и C_5H_5Na, т. кип. 115—125°/15 *мм*, $n^{20}D$ 1,5537 (деполимеризуют перегонкой перед употреблением). Из 10,5 *г* III и 15 *г* $Fe(CO)_5$ (автоклав; CO_2; 4 часа, 125—130°) синтезируют VIII, выход 27%, т. пл. 151° (из ацетона-петр. эф.). К 1,07 *г* VIII в 40 *мл* $CHCl_3(N_2)$ прибавляют 0,32 *г* Br_2 в 20 *мл* $CHCl_3$ (перемешивание 3 часа) и получают XIV, выход 83%, т. пл. 82° (из $CHCl_3$-петр. эф.). Из 2,25 *г* XIV и C_5H_5Li в 15 *мл* эфира и 5 *мл* тетрагидрофурана (15—20°, 3 часа) синтезируют XIIIв, выход 200 *мг*, маслообразен; ИК-спектр: 2007, 1958 *см*$^{-1}$ в CO-области. Из 2,34 *г* III и C_6H_5Li в 50 *мл* эфира получают $C_6H_5CH_2C_5H_4Li$ и к нему прибавляют 3,87 *г* X, а затем смесь 15 *мл* эфира и 5 *мл* тетрагидрофурана (прибавление 1 час, перемешивание 2 часа), причем получают ~ 200 *мг* XIIIг, маслообразен; ИК-спектр: 1992, 1941 *см*$^{-1}$ в CO-области. Из 3,54 *г* II и 6,24 *г* III (автоклав; CO_2; 3 часа, 170°) получают после хроматографирования V. Взаимодействием 4,22 *г* $Fe(CO)_4I_2$ и 2,62 *г* $(C_6H_5)_3P$ в эфире (~ 120 мин.) синтезируют $(C_6H_5)_3PFe(CO)_3I_2$ (XVI), выход 93%, т. разл. 116° (из воды-ацетона), выделяет CO в р-ре. При взаимодействии 2,19 *г* XVI и C_5H_5Na (из 0,48 *г* XV) в 35 *мл* тетрагидрофурана (45 мин.) получают только $[(C_6H_5)_3P]_2Fe(CO)_3$, т. пл. 287°. Тот же продукт получен из $(C_6H_5)_3P$ и II (4 часа, 170°) или IX (3 часа, 120°) или из $(C_6H_5)_3PFe(CO)_4$ и XV (4 часа, 170°). Часть II см. РЖХим, 1955, 55190.

Н. Волькенау

11395. **Радиоактивный кетен (краткое сообщение). Алдерхаут, Кох, Атен** (Radioactive ketene (Short communication). Alderhout J. J. H., Koch G. K., Aten A. H. W., Jr), Recueil trav. chim., 1957, 76, № 8, 712 (англ.)

Пиролизом $CH_3C^{14}OCH_3$ (I) при 550° получен кетен-C^{14} (II). Превращением II в $CH_3C^{14}OOH$ и I установлено положение C^{14} только в C=O-группе.

Т. Шаткина

11396 К. **Синтезы органических препаратов. Т. 36.** Ред. **Леонард** (Organic syntheses. An annual publication on satisfactory methods for the preparation of organic chemicals. Vol. 36. Ed. in chief. Leonard N. J. New York, John Wiley and Sons, Inc., London, Chapman and Hall, Ltd, 1956, 120 pp.) (англ.)

Приведены методики синтеза $(CH_2Cl)_2O$, α-хлорфенилуксусной к-ты, N-2-цианэтиланилина, 1-циан-3-фенилмочевины, циклодекандиола-1,2, циклодеканона, CH_2N_2, 1,1-дихлор-2,2-дифторэтилена, N,N′-диэтилбензидина, N,N-диметилселеномочевины, диазоуксусного эфира, β-этил-β-метилглутаровой к-ты, ферроцена, пирослизевой к-ты, γ-лактона D-гулоновой к-ты, *н*-$C_6H_{13}F$, 6-оксиникотиновой к-ты, 4-йодвератрола, лаурилметиламина, *п*-метоксифенилацетонитрила, 1-окиси 3-метил-

4-нитропиридина, α-нафтилизотиоцианата, *о*- и *п*-нитробензальдиацетата, пентадиена-1,4, N-фенилбензамидина, пропиолового альдегида, $(CH_2)_4(NH_2)_2 \cdot 2HCl$, пирролальдегида-2, циклодекандиона-1,2, 2-оксициклодеканона, α-сульфопальмитиновой к-ты, тетраэтилолова, тетрагидротиофена, $(CH_3C_6H_4SO_2)_2O$, 2,4,6-трибромбензойной к-ты. И. Ц.

11397 К. 1,2,3 и 1,2,4-триазины, тетразины и пентазины. Эриксон, Уайли, Уистрак (The 1,2,3- and 1,2,4-triazines, tetrazines and pentazines. Erickson John G., Wiley Paul F., Wystrach V. P. New York-London, Interscience, 1956, XI, 261 pp., ill., 76 sh.) (англ.)

11398 Д. Окисление производных этилена со сложными функциями действием селенистого ангидрида. Ремермье (Oxydation de composés éthyléniques à fonction complexe par l'anhydride sélénieux. Reymermier Maurice. Thèse, doct. Univ. Lyon, Fac. sci. Lyon, 1954, 90 p.) (франц.)

11399 Д. Применение β-хлор-α-ацетиленовых карбинолов для синтеза кетогликолей, альдегидов и этиленовых кислот. Сюрзюр («Emploi des carbinols β-chloro α-acétyléniques pour la synthèse de cétoglycols et d'aldéhydes et d'acides éthyléniques». Surzur Jean — Marie. Thèse, doct. sci. phys., Fac. sci. Univ. Paris, 1956, 84 p.) (франц.)

См. также: разделы *Промышленный органический синтез* и *Промышленный синтез красителей* **и рефераты:** Общие методы 10741. Соединения: алифатич. 10306, 10648, 11169, 11170, 11180, 11181, 11450, 12270, 12278, 12279, 12363, 12655; алициклич. 11179; ароматич. 10309, 11038, 11178, 11424, 12268, 12272, 12274, 12281, 12360, 12365; гетероциклич. 10646, 10647, 10836, 11497, 12271, 12273, 12275, 12280, 12282, 12283, 12285—12288, 12309; элементорганич. 12276

ПРИРОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА И ИХ СИНТЕТИЧЕСКИЕ АНАЛОГИ

Редакторы *Л. Д. Бергельсон, М. М. Ботвиник, А. Д. Кузовков, В. В. Некрасов, И. В. Торгов, Л. М. Уткин, В. В. Шпанов*

11400. Детозилирование дитозилатов 1 : 4, 3 : 6-диангидрогекситов и синтезы 1 : 4, 2 : 5, 3 : 6-триангидро-D-маннита. Коп, Шэнь (The detosylation of 1,4 : 3,6-dianhydrohexitol ditosylates and syntheses of 1,4 : 2,5 : 3,6-trianhydro-D-mannitol. Cope Arthur C., Shen T. Y.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 22, 5912—5916 (англ.)

Детозилирование с $Ba(OH)_2$ (кипячение 8 час.) 2,5-ди-OTs = 1 : 4, 3 : 6-диангидро-*L*-идита (I) (Ts = *п*-$CH_3C_6H_4SO_2$), имеющего 2 *экзо*-Ts-группы, происходит с разрывом связи S — O и сохранением конфигурации (условное название тип S_N2S) и приводит к образованию 1 : 4, 3 : 6-диангидро-*L*-идита (II); выход 52%. 2,5-ди-O-Ts-1 : 4, 3 : 6-диангидро-D-маннит (III), имеющий две *эндо*-Ts-группы, дает с KOH в спирте (кипячение 18 час.) 1 : 4, 3 : 6-диангидро-D-маннит (IV), выход 43%, S_N2S р-ция; III при обработке CH_3ONa (кипячение 4 часа) возвращается неизмененным, с $LiAlH_4$ (20 час. в эф.), из них последние 2 часа кипячение) образуется 29% IV, с металлич. Na в жидком NH_3 (—33°, 4 *экв* Na на Ts-группу) получен 41% IV. 2,5-ди-O-Ts-1 : 4, 3 : 6-диангидро-D-сорбит (V), имеющий у $C_{(2)}$ *экзо*-, а у $C_{(5)}$ — *эндо*-Ts-группы, с Na в жидком NH_3 дает 31% 1 : 4, 3 : 6-диангидро-D-сорбита (VI); с CH_3ONa (из 2,3 *г* Na и 200 *мл* спирта; 22,6 *г* V, кипячение 5 час., упаривание до 80 *мл*, добавление 300 *мл* эф., упаривание) образуется 1 : 4, 2 : 5, 3 : 6-триангидро-D-маннит (VII), что свидетельствует о близости $C_{(2)}$ и $C_{(5)}$, выход 59%, т. кип. 101°/18 *мм*, т. сублимации 60°/20 *мм*, т. пл. 66,5—67,2°, $[\alpha]^{25}D$ 128,4° (*с* 4,2, вода); из остатка от перегонки выделяют 14% VI в виде 1,2-диацетата. VII получен также из VI. Из 45 *г* VI с 65 *г* *п*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ в сухом C_5H_5N (0°, 4 часа, при 5° 40 час.) получают V, а из маточной жидкости после выпаривания, обезвоживания с C_6H_6 и ацетилирования выделяют 5-ацетил-2-O-Ts-1 : 4, 3 : 6-диангидро-D-сорбит (VIII), выход 28%, т. пл. 64—65° (из CH_3OH), $[\alpha]^{25}D$ 50,5° (*с* 3,5; хлф.). VIII с *трет*-C_4H_9ONa в *трет*-C_4H_9OH дает VII, выход 44%. Отмечается сходство механизмов р-ций образования VII из V и VIII с омылением карбоксильных эфиров (КЭ); в обоих случаях, очевидно, образуется один и тот же алкоксидный ион (IX). В первых двух р-циях, вероятно, происходит «транстозилирование» (ТТЗ) — обратимое замещение типа S_N2S между IX и Ts-эфиром, аналогичное транс-этерификации КЭ спиртами. ТТЗ VI и аниона (X) (получающегося из V) с V с последующим расщеплением S_N2S у $C_{(5)}$ приводит к IX, повышая выход VII. При ТТЗ VI с III в р-ре *трет*-C_4H_9ONa (кипячение 18 час., разбавление эф.) получают VII, выход 50%.

Аналогично получается из VI с Ts-OC_6H_5 (XI) — VII (37%), из II с XI — I (23%). При нагревании 2,2'-диоксиэтилового эфира с KOH в присутствии III или V (160—190°) образуется 1,4-диоксан, что объясняется ТТЗ. Нагреванием VII с конц. HCl (к-той) (100°, 18 час.) получают 1,6-дихлор-1,6-*бис*-дезокси-2,5-ангидро-D-маннит (XII), выход 76%, т. кип. 128° 0,2 *мм*, т. пл. 87,6—88° (из бзл.), $n^{25}D$ 1,5193, $[\alpha]^{26}D$ 14,2° (*с* 1,2; CH_3OH). Из XII получены 1,6-дихлор-1,6-*бис*-дезокси-3,4-ди-(метансульфо)-2,5-ангидро-D-маннит, выход 81%, т. пл. 98,2—99,2° (из сп.), 1,6-дихлор-1,6-*бис*-дезокси-3,4-диацетил-2,5-ангидро-D-маннит, выход 82%, т. кип. 152° 0,2 *мм*, $n^{25}D$ 1,4750. Последний со скелетным Ni в $(C_2H_5)_3N$ (100°, ~100 *ат*, 18 час.) превращается в 1,6-*бис*-дезокси-3,4-диацетил-2,5-ангидро-D-маннит, выход 73%, т. кип. 110°/12 *мм*, $n^{25}D$ 1,4352, $[\alpha]^{25}D$ 15,1° (*с* 8,2; CH_3OH). Все т-ры плавления исправлены.

В. Зеленкова

11401. Действие водной серной кислоты на сахара. III. Выделение и химия D-арабинопиранозил-D-арабинопиранозида, полученного из D-арабинозы. Райс (Effect of aqueous sulfuric acid on sugars. III. Isolation and chemistry of a D-arabinopyranosyl-D-arabinopyranoside obtained from D-arabinose. Rice F. A. H.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 23, 6167—6168 (англ.)

Раствор 50 *г* D-арабинозы (I) в 50 *мл* 20 н. H_2SO_4 извлекают эфиром (24 часа), затем кислотный слой ацетилируют 500 *мл* $(CH_3CO)_2O$ (от —10 до 0°, 2 часа). Адсорбцией из р-ра смеси ацетатов в $CHCl_3$ на SiO_2-целите (3 : 2) выделяют гексаацетилпентобиозу $C_{22}H_{30}O_{15}$ (II), вымывание ацетоном, выход 1%, т. пл. 116—117° (из толуола-эф.), $[\alpha]^{24}D$ + 21° (*с* 2,2; хлф.). Деацетилированием II р-ром $(CH_3O)_2Ba$ в CH_3OH получен моногидрат пентобиозы $C_{10}H_{18}O_9 \cdot H_2O$ (III), т. пл. 112—113° (из изопропилового сп.), $[\alpha]^{24}D$ — 22° (*с* 0,7; CH_3OH, и *с* 2,8; вода); III не восстанавливает р-р Фелинга. При гидролизе III 1 н. HCl (4 часа, 120°) образуется только I. При окислении 1 моля III израсходовано 4 моля $NaJO_4$ и выделено 2 моля HCOOH. Таким образом III является α, α-D-арабинопиранозил-D-арабинопиранозидом. Все т-ры плавления неисправлены. Сообщение II см. РЖХим, 1958, 4720. А. Лютенберг

11402. **β-Аномер 1-фосфат- -ксилозы. Антия, Уотсон** (β-anomer of d-xylose-1-phosphate. Antia N. J., Watson R. W.), Chemistry and Industry, 1957, № 19, 600 (англ.)

При проведении р-ции между 1-бром-триацетилксилозой и Ag-дибензилфосфатом в мягких условиях (~ 20°) с последующим гидрогенолизом и гидролизом удалось получить 1-фосфат-ксилозы (I) в виде аморфной Ва-соли, которая была превращена в дистрихниновую соль I; последняя была подвергнута дробной кристаллизации и затем превращена в Ва-соль β-I, $[\alpha]^{25} D$ — 16,85° (*c* 0,475; вода). Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 71714.

А. Юркевич

11403. **Реакция аммиака с ацетилированными и бензоилированными моносахаридами. IV. Производные L-рамнозы. Деферрари, Дёлофё** (Reaction of ammonia with some acetylated and benzoylated monosaccharides. IV. Derivatives of L-rhamnose. Deferrari Jorge O., Deulofeu Venancio), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 7, 802—805 (англ.)

Подобно маннозе тетрабензоил-α-L-рамнопираноза (13 *г*; образует с NH_3 в CH_3OH (330 *мл*, 20°, 24 часа): 1) N, N′-дибензоил-L-рамнозилиденамин (I), выход 19%, т. пл. 222—223° (из воды), $[\alpha]^{26} D$ 14,4° (*c* 0,693; пиридин); тетрабензоат I, т. пл. 213—213,5° (из сп.), $[\alpha]^{14}D$—32,1° (*c* 0,88; хлф.); 2) N-бензоил-L-рамнопиранозиламин (II) — из маточного р-ра от I обработкой остатка водой, кипящим этилацетатом и теплым спиртом, выход 110 *мг*, т. пл. 240—241°, $[\alpha]^{17} D$ 10,6° (*c* 0,564; пиридин); триацетат II, т. пл. 208° (из сп.), $[\alpha]^{20} D$ 25,1° (*c* 0,596; хлф.); 3) L-рамнозу (300 *мг*) — из маточного р-ра от II. Тетраацетил-L-рамноза и пентаацетил-7-дезокси-L-глицеро-L-гала-гептононитрил (III) с NH_3 в CH_3OH дают N, N′-диацетил-L-рамнозилиденамин, выходы соответственно 38,6 и 40,5%, т. пл. 239—240° (из 70%-ного сп.), $[\alpha]^{22}D$ 23,1° (*c* 0,497; вода). III получают двумя путями: 1) из пентаацетил-7-дезокси-L-глицеро-L-гала-гептоноамида (ацетилированием 7-дезокси-L-глицеро-L-гала-гептоноамида, выход 94%, т. пл. 146—147°, $[\alpha]^{22} D$ — 20,1° (*c* 1,48; хлф.), с $POCl_3$ (80—85°, 30 мин., экстракция $CHCl_3$), выход 37,6%, т. пл. 127—128° (из сп.), $[\alpha]^{25} D$ —33,9° (*c* 1,16; $CHCl_3$.)), и 2) из гидрата L-рамнозы (2 *г*) с NH_3 и HCN, выход 600 *мг* (две формы — т. пл. 139—141° (из CH_3COOH), $[\alpha]^{25} D$ — 10° (*c* 2,08; вода) и т. пл. 115—116° (из абс. сп.), $[\alpha]^{20} D$ — 9,9° → 0,7° (150 мин.; *c* 1,45; вода)) с последующим ацетилированием. D-глицеро-D-гала-гептононитрил также получен в двух формах, т. пл. 149° (из CH_3COOH), $[\alpha]^{20} D$ 19,9° (*c* 1,25; вода), и т. пл. 122—123° (из сп.), $[\alpha]^{20} D$ 21,4° → →13,1° (165 мин.; *c* 1,25; вода). II и N-бензоил-D-маннозиламин (как пиранозы) требуют на окисление ~ 2 моля $NaJO_4$, выделяют 1 моль HCOOH. При окислении N-ацетил-D-глюкофуранозиламина при 35° быстро поглощается ~1 моль $NaJO_4$, медленно еще 4 моля образуются 1 моль HCOH и ~ 3 моля HCOOH (образование и последующее разложение тартронового альдегида). Сообщение III см. РЖХим, 1956, 32572.

В. Зеленкова

11404. **Нитраты углеводов. Часть III. Производные маннозы. Ханиман, Стенинг** (Sugar nitrates. Part III. Mannose Derivatives. Honeyman John, Stening Theo C.), J. Chem. Soc., 1957, May, 2278—2280 (англ.)

Хроматографией на Al_2O_3 продуктов взаимодействия 2,3-динитро-4,6-этилиден-α-D-метилманнозида (I) с CH_3ONa — CH_3OH— $CHCl_3$ (0°, 6 недель) выделены: 2-нитро-4,6-этилиден-α-D-метилманнозид (II), выход 6%, т. пл. 125° (из эф.-петр. эф.), 3-нитро-4,6-этилиден-α-D-метилманнозид (III), выход 29%, и 4,6-этилиден-α-D-метилманнозид (IV), выход 20%. В аналогичных условиях из 2,3-ди-*п*-толуолсульфо-4,6-этилиден-α-D-метилманнозида (V) получен 3-*п*-толуолсульфо-4,6-этилиден-α-D-метилманнозид (VI), выход 24%. При действии NaJ в ацетоне на I при 100° образуется III, выход 34%, и IV, выход 23%, V при этом не изменяется. III образуется также кипячением I с $NaNO_2$ в водн. спирте, выход 58%. Синтезированы также 2-*п*-толуолсульфопроизводное III, выход 83%, и 2-метилпроизводное III, выход 70%, последний при гидролизе дает 3-нитро-2-метил-α-D-метилманнозид, выход 51%, т. пл. 98°, $[\alpha]^{19}D°$ 43,9° (*c* 1,0; $CHCl_3$). Таким образом нитро- и *п*-толуолсульфопроизводные маннозы, в отличие от глюкозы, не образуют ангидросоединений, а омыляются с преимущественным отщеплением заместителей у $C_{(2)}$. Константы III, IV, 2-*п*-толуолсульфо-III и 2-метил-III совпадают с приведенными Аспиналлом (РЖХим, 1958, 8079). Сообщение II см. РЖХим, 1956, 65035.

Г. Зарубинский

11405. **Седогептулоза, ее удельное вращение, восстанавливающая способность, равновесие с седогептулозаном в кислом растворе и кристаллический гексаацетат; кристаллический 2,7-ангидро-β-D-*альтро*-гептулофураноза. Рихтмайер, Пратт** (Sedoheptulose — its rotation, reducing power, equilibrium with sedoheptulosan in acid solution, and crystalline hexaacetate; also crystalline 2,7-anhydro-β-D-*altro*-heptulofuranose. Richtmyer Nelson K., Pratt James W.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 18, 4717—4721 (англ.)

Изучены свойства седогептулозы (I) и ее превращения. Получен кристаллич. гексаацетат I (II), из которого осторожным гидролизом получена I и определено ее уд. вращение. $[\alpha]^{20}D$ +8,2°. II имеет строение гексаацетил-α-D-*альтро*-гептулопиранозы, α-конфигурация установлена из сравнения $[M]^{20}D$ для II — 27 300 и пентаацетата α-D-*альтро*-пиранозы — 24 600, пиранозный цикл — по отсутствию в УФ-спектре II поглощения при 280 *мμ*, указывающего на наличие CO-группы. Определена восстанавливающая способность I, которая составляет 80% глюкозы и 115% D-манногептулозы. Изучено равновесие между I и седогептулозаном (2,7-ангидро-β-D-*альтро*-гептулопиранозой (III)) при различных т-рах. При 20° содержание III в смеси 91%, при 80° — 84,5%. Содержание диоксиэтилфурфурола (IV) при 40° 0,02%, при 100° 9,49%. Содержание III определено по уд. вращению р-ров на основании сравнения с р-рами, содержащими заведомые смеси I и III. Содержание I — феррицианидным методом, содержание IV — спектрофотометрически (поглощение при 285 и 230 *мμ*). Ранее полученная 2,7-ангидро-β-D-*альтро*-гептулофураноза (V) (РЖХим, 1955, 18820) выделена в кристаллич. форме. V дает тетратозилат V (VI), который оказался устойчивым к действию NaJ, что указывает на присутствие только одной CH_2OH-группы у $C_{(1)}$ (Haskins и др., J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 2198); V в соответствии с этим дает с $(C_6H_5)_3CCl$ монотритильное производное (2,7-ангидро-1-тритил-β-D-*альтро*-гептулофуранозу (VII)). Тетратозилат III (VIII) дал при ацетолизе 2,7-диацетил-1,3,4,5-тетратозилседогептулозан (IX). Ацетилированием III $(CH_3CO)_2O$ (X) в C_5H_5N получена тетраацетил-2,7-ангидро-β-D-*альтро*-гептулопираноза, сироп, $[\alpha]^{20} D$ —110° (*c* 1,7; хлф.); р-р 0,88 *г* последней в 25 *мл* X охлаждают до 5° и прибавляют 25 *мл* X, содержащие 2 капли 60%-ной водн. $HClO_4$; через 6 дней (5°) выливают на смесь льда и твердой $NaHCO_3$ и извлекают $CHCl_3$ II, т. пл. 98—99,5° (из разб. сп.), $[\alpha]^{20}D$ +59° (*c* 1,2; хлф.). Из 46,7 *кг* *Sedum spectabile* Bor. по ранее описанному методу (Pratt J. W. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 2200) получают 419 *г* безводн. III. Из маточного р-ра после разложения I нагреванием с $Ba(OH)_2$, нейтрализации твердой CO_2, обработки ионитами и выпаривания в вакууме получен сироп 175 *г*, который растворен в горячем CH_3OH; после охлажде-

ния получены 80 г III и 93 г сиропа; последний для разрушения D-маннита и *мио*-инозита был окислен избытком $NaJO_4$, затем Br_2 в присутствии $CaCO_3$, избыток Br_2 удален продувкой, р-р деионизирован и сгущен в вакууме: получены 4,2 г (0,01%) V, т. пл. 199—200°, $[\alpha]^{20}D$ +3,5° (*c* 7,7; вода), R_f 0,21 (бутанол-этанол-вода, 4 : 1,1 : 1,9). Сходным методом V получен из III с выходом 2%. Нагреванием V в 0,2 н. HCl (100°, 5 час.) получен III, выход 69%, идентифицирован в виде тетрабензоата III, т. пл. 165—166° (из сп.), $[\alpha]^{20}D$ —188° (*c* 0,8; хлф.). Из 0,5 г V и 6,0 г тозилхлорида в 25 мл C_5H_5N получено (~20°, 4 дня) 2,1 г VI, т. пл. 175—176° (из CH_3OH), т. пл. 135—136° (из хлф.-эф.), $[\alpha]^{20}D$ +16,6° (*c* 4; хлф.). Из 1 г V и 5,25 г $(C_6H_5)_3CCl$ в 50 мл C_5H_5N (~20°, 48 час.) получена VII, выход 61%, т. пл. 209°, $[\alpha]^{20}D$ +28° (*c* 2; (C_5H_5N). Аналогично получена 2,7-ангидро-1-тритил-β-D-*альтро*-гептулопираноза (XI), т. пл. 178° (из водн. ацетона), $[\alpha]^{20}D$ —51° (*c* 2; C_5H_5N). К р-ру 3,5 г $(C_6H_5)_3CCl$ и 1 г III в 50 мл C_5H_5N через 3 дня (~20°) прибавляют 2,8 мл C_6H_5COCl; через 2 дня получают 37% 3,4,5-трибензоил-XI (XII), т. пл. 184—185° (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ —206° (*c* 1; хлф.), и 0,37 г тетрабензоата III. XII при кристаллизации из смеси $CHCl_3$ и C_5H_{12} выделяют в виде кристаллосольвата, содержащего 1 моль $CHCl_3$ и 2 моля C_5H_{12}. К р-ру 9 г VI в 95 мл X прибавляют по каплям (—21°) 5 мл конц. H_2SO_4, оставляют на 14 дней (~20°), получают IX, т. пл. 145—146° (разл.; из ацетона-CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ +94,9° (*c* 1,1; хлф.).

А. Юркевич

11406. Расщепление лактаминовой кислоты до N-ацетил-D-глюкозамина. Кун, Бросмер (Abbau der Lactaminsäure zu N-Acetyl-D-glucosamina. Kuhn Richard, Brossmer Reinhard), Chem. Ber., 1956, 89, № 10, 2471—2475 (нем.)

Лактаминовая к-та (I) (получается щел. омылением ее метилового эфира или кислотным гидролизом O-ацетиллактаминовая к-та-лактозы), т. пл. 183—185°, $[\alpha]^{21}D$ —31° (*c* 1; вода), по составу, цветным р-циям и константам идентична с O-сиалиновой к-той (РЖХимБХ, 1957, 9850). При нагревании 1,5 г I (100°, 1,5 часа, атмосфера N_2) с 20 мл C_5H_5N и 1,2 г $(CH_3COO)_2Ni$ образуется N-ацетил-D-глюкозамин (II), выход 23%. Его выделяют из реакционной смеси упариванием, пропусканием водн. р-ра через амберлит JR-120 (A), леватит MJH (ацетатная форма), затем снова через A. На основе известной гипотезы (РЖХимБХ, 1956, 14243) и полученных данных предложена структура I. Группировка —CHOHCH$_2$COCOOH теряет

I HOOC (OH) C—CH$_2$—CH(OH)—CH(NHCOCH$_3$)—CH(O)CH(OH)—
—CH(OH)—CH$_2$OH

CO_2, образующаяся альдольная группа —CHOHCH$_2$CHO разлагается при нагревании. Подобно стерически близкой 3-оксициклогексанкарбоновой к-те I не образует лактона.

В. Зеленкова

11407. Кристаллизация и установление строения лакто-N-фукопентаозы. I. Кун, Бэр, Гауэ (Kristallisation und Konstitutionsermittlung der Lacto-N-fucopentaose. I. Kuhn Richard, Baer Hans Helmut, Gauhe Adeline), Chem. Ber., 1956, 89, № 11, 2514—2523 (нем.)

Из олигосахаридов женского молока известным методом (РЖХим, 1956, 22530; 1957, 71723) — вымыванием водн. спиртом с угольно-целитовой колонки, затем хроматографией на целлюлозной колонке с *н*-C_4H_9OH-C_5H_5N-вода, 6 : 1 : 1, и *н*-C_4H_9OH-HCON$(CH_3)_2$-вода, 6 : 1 : 1,5, выделены лакто-N-фукопентаоза-I (I), лакто-N-фукопентаоза-II и лакто-N-дифукогексаоза (старые наименования — IIIв, IIIa и IIc). Для I выведена ф-ла α-L-фукопиранозил-(1 → 2)-β-D-галактопиранозил-(1 → 3)-2-дезокси-2-ацетамино-β-D-глюкопиранозил-(1 → 3)-β-D-галактопиранозил-(1 → 4)-α-D-глюкопираноза, т. е. I представляют собой лакто-N-тетраозу (II), у которой $C_{(2)}$ конечного остатка галактозы соединен α-гликозидной связью с L-фукопиранозой. Выход I 8%, R (лактоза) 0,27, кристаллизуется из водн. CH_3OH с добавкой *н*-C_4H_9OH небольшого кол-ва *н*-гексанола в виде гидрата (~8 H_2O) α-формы, т. пл. 216°, $[\alpha]^{22}D$ —11° (начальное) → —16,3° (постоянное, 4 часа; *c* 2; вода). Частичный гидролиз I (0,2 н. H_2SO_4, 98°, 30 мин.) приводит к фукозе, II (выход 27%, а с учетом неполноты гидролиза I выход 40%) и продуктам гидролиза II. Гидрирование I (2,5 г) с PdO / $BaSO_4$ (100°, 50 час., 100 *ат*) привело к лакто-N-фукопентаиту (III) (2,2 г), давшему отрицательную р-цию Моргана—Эльсона. III (2,1 г) метилирован $CH_3J + Ag_2O$ в безводн. HCON$(CH_3)_2$ до гексадекаметильного производного (IV), выход 80% (аморфный); при гидролизе IV (2 г) 1 н. H_2SO_4 (100°, 6 час.) получены: 1) 1,2,3,5,6-пентаметил-D-сорбит (V), извлечен из гидролизата $CHCl_3$, масло, т. кип. 75—85°/10^{-3} *мм*, $n^{25}D$ 1,4428, $[\alpha]^{22}D$ —7,8° (*c* 2,5; абс. сп.); 2) 4,6-диметил-D-глюкозамин выделен пропусканием гидролизата после извлечения V через амберлит IR-45, адсорбцией амберлитом IR-120 (AM), вымыванием 1 н HCl; 3) 2,3,4-триметил-L-фукоза (290 *мг*) — из р-ра после обработки AM выпариванием и разделением на целлюлозной колонке с *н*-C_4H_9OH-вода-бензин, 60 : 1 : 38, фракции 5—7; анилид, выход 50%, т. пл. 127° (из эф.), $[\alpha]^{22}D$ +70,5° → —58,7° (следы 0,1 *н.* HCl; *c* 1,05; абс. сп.); идентичен с полученным из фукозы через 2,3,4-триметилфукозу; 4) 3,4,6-триметил-D-галактоза (VI) — из фракций 38—42, т. пл. 85—87 (из CCl_4). Смесь VI и 2,4,6-триметилгалактозы (VII), выделяющуюся во фракциях 10—37, окисляют $NaJO_4$. При этом VI дала 2,3,5-триметилликсозу, извлекаемую $CHCl_3$ и окисляемую Br_2 до лактона 2,3,5-триметил-D-ликсоновой к-ты (VIII), идентифицированной в виде фенилгидразида, т. пл. 142° (из бзл.), VIII синтезирована по схеме: D-ксилоза-α,β-метил-D-ксилопиранозид → 2,3,5-триметил-α,β-метил-D-ксилофуранозид → 2,3,5-триметил-D-ксилофураноза → лактон 2,3,5-триметил-D-ксилоновой к-ты, $[\alpha]^{25}D$ + +97,7° → +61,5° (14 дней, вода) → VIII (C_5H_5N, 100°). VII — из р-ра после окисления $NaJO_4$, т. пл. 102° (из эф.-CH_3OH), $[\alpha]^{23}D$ +129° (начальное) → +89° (3 часа, *c* 0,5; вода).

В. Зеленкова

11408. N-гликозиды. III. Получение тетраацетатов гликозиламинов. IV. Трансгликозиляция N-арилгликозиламинов. Богнар, Нанаши (Nitrogén-glükozidok. III. Izomer glükozilamin-tetraacetátok előállítása. IV. N-aril-glükozilaminok átglükozilezése. Bognár Rezsö, Nánási Pál), Magyar kém. folyóirat, 1956, 62, № 1, 31—37; № 3, 88—94 (венг.; рез. англ.)

III. При получении различными методами ароматич. гликозиламинов, ацетилированных в остатке сахара (ацетилирование N-арилгликозиламинов $(CH_3CO)_2O$ + + пиридин, действие ацетобромсахаров на ароматич. амины, действие частично ацетилированной альдопиранозы на ароматич. амины, перегликозилирование N-арилгликозиламинов с ароматич. аминами) образуется смесь α- и β-изомеров (по-видимому аномеров) тетраацетата гликозиламина, которую можно разделить многократной фракционной кристаллизацией. В 0.1 н. р-ре HCl в CH_3OH при 20° наблюдается мутаротация. При дальнейшем энергичном ацетилировании α- или β-формы [$(CH_3CO)_2O$, $ZnCl_2$, нагревание] получают одно и то же N-ацетилпроизводное; эти ацетаты очень стойки к кислотному гидролизу. Приводятся т. пл. и $[\alpha]D$ для α- и β-форм тетраацетатов (TA) и конечные значения $[\alpha]D$ при мутаротации (M): N-*n*-толил-D-глюкозиламин TA, α 145° (из CH_3OH), +216° (*c* 1, пиридин), +194,2°

(*с* 0,8; хлф.), β 148° (из сп.), —78° (*с* 1,7; пиридин), —47,2° (*с* 1,7; хлф.), М+25,8 — +28,7; N-*п*-бромфенил-D-глюкозиламин-ТА, α 150—152° (из сп.), +168° (*с* 0,4; пиридин), β 162° (из сп.), — 65° (*с* 1,8; пиридин), —44,7° (*с* 1,2; хлф.), М + 31,3 — +33,4°: N-(4-карбопропокси-3-оксифенил)-D-глюкозиламин-ТА, α 87° (из сп.), +107° (*с* 0,5; пиридин), β 133—134° (из сп.), — 87,8° (*с* 1,7; пиридин), — 51° (*с* 1,3; хлф.); N-*п*-сульфамилфенил-D-глюкозиламин-ТА, М+26—+28°; N-*п*-толил-D-маннозиламин-ТА, α 168° (из CH_3OH), +80,2° (*с* 1,1, пиридин), +59,4° (*с* 0,9; хлф.), β 138° (из сп.), —153° (*с* 1, пиридин), —87,5° (*с* 1,1; хлф.), М—18— —22,5°; N-*п*-сульфамилфенил-D-маннозиламин-ТА, α 196° (из эф.-петр. эф.), +48° (*с* 0,8; пиридин), β 193° (из сп.), —149,8° (*с* 1,5; пиридин), М — 29,0 — —33,1°: гексаацетат, 133—134° (из сп.), +62,5° (*с* 1,1; пиридин), + 73.3° (*с* 0,6; хлф.); N-*п*-толил-D-галактозиламин-ТА, α 128° (из сп.), +189° (пиридин), β 127° (из сп.), —53° (*с* 1,2; пиридин), —29,7° (*с* 1,3; хлф.), М + 43,5 — +43,7°.

IV. Исследована р-ция трансгликозиляции между различными гликозиламинопроизводными и ароматич. аминами в спирт. р-ре при кипячении. Р-ция катализируется ионом H^+. Трансгликолизация является равновесной, обратимой р-цией. Получены следующие результаты: из N-фенил-D-глюкозиламина (I) и сульфаниламида (II) получен $N_{(4)}$-*п*-сульфамилфенил-D-глюкозиламин (III), выход 69%; из I и *п*-нитранилина (IV-*п*) получен N-*п*-нитрофенил-D-глюкозиламин (V-*п*), 40%; из N-*о*-нитрофенил-D-глюкозиламина (V-*о*) и IV получен V-*п*, 56%; из V-*м* и IV образуется V-*п*, 65%; V-*п* и IV-*м* дают V-*м*, 60%; из V-*м* и II получен III, 85%; из III и IV-*м* получен V-*м*, 21%; из V-*п* и II образуется III. 97%; III и IV-*п* дают V-*п*, 70%; из N-*п*-бромфенилглюкозиламина (VI) и IV-*п* образуется V-*п*, 50%; из VI и II получен III, 88%; из N-(4-карбокси-3-оксифенил)-D-глюкозиламина (VII) и IV-*п* получен V-*п*, 96%; VII и II дают III, 92%; из N-*п*-толил-D-глюкозиламина и II образуется III, 45%. Эта р-ция, по-видимому, является непосредственной трансгликозиляцией, а не перераспределительной регликозиляцией, что доказывают следующие факты: р-ция легко и с наибольшим выходом происходит в безводн. среде с сухим HCl; III образуется в 5—10 раз быстрее из различных N-арилглюкозиламинов, чем при р-ции глюкозы с сульфаниламидом в присутствии различных агликонаминов в аналогичных условиях. Сообщение II см. РЖХим, 1956, 43277. Г. Челпанова

11409. Приготовление и устойчивость солей N-глюкозидов аминокислот. Вейтцель, Гейер, Фрецдорф (Darstellung und Stabilität der Salze von Aminosäure-N-glykosiden. Weitzel Günther, Geyer Hans—Ulrich, Fretzdorff Anna—Maria), Chem. Ber., 1957, **90**, № 6, 1153—1161 (нем.)

Изучено взаимодействие аминокислот, редуцирующих сахаров и солей металлов в CH_3OH, приводящее к образованию комплексных солей N-глюкозидов аминокислот (I). В этих условиях получены I: Mg-, Ca-, Fe-, Co-, Cu-, Zn- N-глюкозиды глицина, аланина, глутаминовой к-ты и метионина. Аналогично получены I с рибозой, арабинозой, галактозой, маннозой и мальтозой. Метод А. Эквивалентные колич. глюкозы (II) и аминокислоты (10% избыток) растворили в воде, добавили $NaHCO_3$ до pH 7,2—7,3, оставили стоять на 1—2 дня при 40°, упарили в вакууме досуха, остаток (P_2O_5) экстрагировали CH_3OH и осаждали I добавлением р-ра соответствующих солей в CH_3OH (напр., безводн. $ZnCl_2$, $CaCl_2$, $FeCl_3$ и т. д.), получены: Ca-глицинат-N-D-глюкозид (III) (1 : 2 — комплекс), Fe-III-глицинат-N-D-глюкозид (1 : 3), Zn-глицинат-N-D-глюкозид (1 : 2) (IV), Fe-III-L-аланинат-N-D-глюкозид (1 : 3), Zn-L-аланинат-N-D-глюкозид (1 : 2). Метод Б. Сухие Na-соли аминокислот встряхивали с р-ром II (мол. кол-ва) в абс. CH_3OH до полного растворения и осаждали I добавлением хлористых солей при ~20° или кипячением. Получены Mg-глицинат-N-D-глюкозид (1 : 2), III, Co^{II}-глицинат-N-D-глюкозид (V) (1 : 2), Cu^{II}-глицинат-N-D-глюкозид (1 : 2). Из 0,97 *г* глицината Na, 1,8 *г* II в 250 *мл* абс. CH_3OH (3 часа при 20°) осаждением эфиром получен аморфный Na-глицинат-N-D-глюкозид. По методу Б из Na_2-глутамата получены: Mg-L-глутамат-N-D-глюкозид (1 : 1), Ca-L-глутамат-N-D-глюкозид (1 : 1), Zn-L-глутамат-N-D-глюкозид (1 : 1), аналогично из Na-метионата получен Zn-L-метионат-N-D-глюкозид. Получены кристаллич. IV-диметанолат, IV-тетрагидрат (осаждением из водн. р-ра ацетоном), V-диметанолат (нагреванием V в абс. CH_3OH). Диметанолат IV получен также из 15 *г* Zn-глицината, 50 *г* II в 1,5 *л* абс. CH_3OH (кипячение 12 час.), аналогично получены в виде диметанолатов: Zn-DL-аланилат-N-D-глюкозид и Zn-глицинат-N-D-маннозид. Кристаллизационный CH_3OH идентифицирован в виде *п*-нитробензоата и фенилуретана. Методом Б получены: Zn-глицинат-N-D-рибозид, Zn-глицинат-N-D-арабинозид, Ca-глицинат-N-D-галактозид, Na-глицинат-N-D-маннозид, Na-глицинат-N-мальтозид, Ca-глицинат-N-мальтозид. А. Юркевич

11410. Периодатное окисление N-гликозидов. VIII. Окисление HJO_4 анилинов. 1. Танабэ (Aniline類の過沃度酸々化に就いて.その1. (N-Glycosideの過沃度酸々化に就いて.第8報) 田邊弘也), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, **76**, № 9, 1023—1025 (японск.; рез. англ.)

Изучалось действие HJO_4 на моногалоиданилины, аминофенол, анизидин, фенетидин, фенилендиамин, аминоацетанилид, аминобензальдегид (I), оксим I, фенилгидразон I, аминоацетофенон, *о*-нитроанилин, N-2,3,4,6-тетраацетилглюкозил-*п*-толуидин, 2-бром-4-метиланилин, 2,4,6-триброманилин, карбазол, бензиламин, фенилгидроксиламин (II), нитрозобензол (III), гидразобензол (IV), азобензол (V), азоксибензол и *п*-нитрозодиметиланилин (VI). Установлено, что II, IV, VI поглощают точно 1 моль HJO_4 и превращаются соответственно в III, V и *п*-нитродиметиланилин. Остальные в-ва не окисляются HJO_4. Сообщение VII см. РЖХим, 1957, 71727. Г. Челпанова

11411. N-*п*-толиллактозиламин и его продукт перегруппировки Амадори. Адати (N-*p*-tolyl-lactosylamine and its Amadori rearrangement product. Adachi Susumu), Chemistry and Industry, 1957, № 27, 956 (англ.)

N-*п*-толиллактозиламин (I), полученный из *п*-толуидина и лактозы известным методом (Kuhn, Weygand, Ber., 1937, **70**, 769), но с увеличением времени нагрева, т. пл. 133°, $[\alpha]^{24}D$ —2,5° → 2,9 (24 часа), подвергается перегруппировке Амадори (в твердом состоянии за несколько месяцев при 37° при относительной влажности 80%) с образованием *п*-толилизолактозиламина (II), т. пл. 168°, $[\alpha]^{24}D$ —3,1° → —0,5° (24 часа). II дает положительную р-цию с *о*-динитробензолом, гидролиз приводит к лактулозе, в ИК-спектре обнаружен пик при 1420 *см*$^{-1}$, УФ-спектры II и I почти идентичны. В. Зеленкова

11412. О действии пятихлористого фосфора на октаацетилцеллобиозу и об аномерных ацетатах сахаров. Данилов С. Н., Козьмина О. П., Ширшова А. Н., Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 4, 945—949

Показано, что вопреки литературным данным (Brigl, Z. physiol. Ch., 1921, **116**, 1; 1923, **122**, 245) α-ацетаты моноз и дисахаридов способны реагировать с PCl_5 аналогично β-ацетатам, но с различными выходами стереоизомерных продуктов р-ции. Из 34 *г* α-октаацетата

целлобиозы (I-α) (т. пл. 220°) при нагревании с PCl_5 в р-ре $C_2H_2Cl_4$ (10 час., 100—105°) получено 20 г 1-хлор-2-трихлорацетилгексаацетилцеллобиозы (II), т. пл. 80° (не резко), $[\alpha]^{20}D$ +28,2° (*c* 3,5; хлф.). Строение II доказано отщеплением 1 атома Cl при гидролизе 50%-ной CH_3COOH и образованием трихлорацетамида при действии NH_3 в CH_3OH, а также изонитрильной р-цией. Из 15,4 г I-β получено только 3 г II. Напротив, α-пентаацетат глюкозы (III-α) с PCl_5 дает смесь продуктов, из которой удается выкристаллизовать 1-хлор-2-трихлорацетил-3,4,6-триацетил-D-глюкозу, идентичную полученной из III-β. На основании отношения к PCl_5, а также величин т-р плавления и $[\alpha]D$ высказано предположение о возможном несоответствии принятых обозначений для α- и β-целлобиозы, α- и β-мальтозы, а также их ацетатов с конфигурациями $C_{(1)}$ и $C_{(2)}$ в них.

В. Векслер

11413. Новый синтез цитраля из изопрена. **Лээтс К. В., Шумейко А. К., Розеноер А. А., Кудряшева Н. В., Пилявская А. И.,** Ж. общ. химии, 1957, 27, № 6, 1510—1512

Разработан новый метод синтеза цитраля (I) из изопрена (II) через геранихлорид (III). Показано, что при теломеризации II с продуктами присоединения к нему HCl под каталитич. влиянием $SnCl_4$ полученные терпеновые хлориды состоят в основном из III и терпинилхлорида (IV). 400 г II насыщают (J. Chem. Soc., 1948, 530) 70 г HCl-газа, полученную смесь разбавляют 767 г CH_2Cl_2, при перемешивании и охлаждении прибавляют р-р 1 г $SnCl_4$ в 32 г CH_2Cl_2. Через 2 мин., для обрыва р-ции, добавляют 20 г мочевины. Отфильтрованный р-р теломеров перегоняют, получают 98 г продукта с содержанием 18,5% связанного HCl, из которого после перегонки в вакууме выделяют 50,5 г смеси III и IV, т. кип. 60—85°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,474—1,481, d_4^{20} 0,912—0,96. К 41,5 г смеси III и IV в 200 *мл* безводн. ацетона прибавляют 17 г уротропина (V) и перемешивают 3 суток при 18—20°. Осадок отфильтровывают, промывают ацетоном, сушат в вакууме. Получают 31,6 г кристаллич. соединения III с V (КС). К р-ру 30 г КС в 1,2 *л* воды прибавляют 20 г 30%-ного р-ра CH_2O и кипятят 30 мин. В толуольном экстракте дистиллята, полученного при перегонке с паром, определено 11,3 г I. После перегонки в вакууме выделяют 10 г I, т. кип. 65—70°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4890, d_4^{20} 0,8919. Из I получают псевдоионон и ионон. Ацетоновый фильтрат (после выделения КС) нагревают 2 часа с 10 г V на водяной бане. Образовавшиеся кристаллы отделяют, отгоняют из маточного р-ра ацетон, остаток отмывают от следов V, получают 18 г IV, которые кипятят 3 часа в спирт. р-ре (3 : 1) $Pb(NO_3)_2$ (5 г) и $PbCO_3$ (20 г). Смесь разбавляют водой и масло экстрагируют толуолом. Полученные спирты обрабатывают бутилборатом, разложением борных эфиров получают 8 г *d*, *l*-α-терпинеола, т. кип. 87,5°/6 *мм*, т. пл. 35°, $n^{20}D$ 1,4805, d_4^{20} 0,927.

Л. Иванова

11414. О получении β-ионона. **Кришна, Джоши** (A note on the preparation of β-ionone. **Krishna H. J. V., Joshi B. N.**), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 2, 224—226 (англ.)

Найдено, что при циклизации псевдоионона (I) под влиянием смеси H_2SO_4 и лед. CH_3COOH (7 : 3) при 25° образуется не 90% β-ионона (II), как утверждалось ранее (Royals E. E., Ind. Eng. Chem., 1946, 38, 546), а смесь, содержащая не более 50% I. При проведении циклизации при 15° удается получить продукт, содержащий 90% II. К смеси 175 г конц. H_2SO_4 и 75 г лед. CH_3COOH добавляют 50 г I (10—15°, 30—45 мин.), перемешивают 5—10 мин. при 10—15°, выливают при перемешивании в смесь ледяной воды и эфира. Продукт р-ции подвергают перегонке с паром, из дистиллята экстракцией эфиром и разгонкой выделяют 37 г в-ва, т. кип. 105—108°/0,22 *мм*, $n^{28}D$ 1,5170, содержащего, судя по УФ-спектру, 90% II.

Л. Бергельсон

11415. Самоокисление (+)-лимонена. **Видмарк** (Autoxidation of (+)-limonene. **Widmark Gunnar**), Arkiv kemi, 1957, 11, № 3, 211—218 (англ.)

Описанным ранее способом (РЖХим, 1954, 32206) установлено, что (+)-лимонен (I) при окислении O_2 дает оптически активную гидроперекись (II) состава $C_{10}H_{16}O_2$ ($[\alpha]^{25}D$ —39°), выход которой зависит от кол-ва поглощенного O_2. При обработке Na_2SO_3 в нейтр. р-ре II дает (±)-карвеол (±-III); 3,5-динитробензоат, т. пл. 119—120,5°. Присутствие в последнем (+)-III доказано получением при окислении неочищ. III CrO_3 карвона (IV) ($n^{25}D$ 1,4969, $[\alpha]D$ 4,7°), содержащего 0,5% (+)-IV. Из неочищ. II, полученной окислением I 0,8 моля O_2, и II, полученной окислением I 0,05 моля O_2 и хранившейся 1 месяц на воздухе, после обработки Na_2SO_3 получают соответственно значительное и небольшое кол-во (±)-IV, что подтверждает опубликованные ранее данные об образовании (±)-IV при самоокислении I (Ber., 1914, 47, 2623). По мнению авторов, эти данные свидетельствуют о радикальном механизме самоокисления I. Отмечено, что $[\alpha]D$ I, регенерированного после выделения II, не меняется при стоянии. Приведены кривые скоростей поглощения O_2, образования II и увеличения оптич. активности.

С. Кустова

11416. Исследование в ряду терпенов. Часть I. Новая реакция α-пинена: дегидрогенизация в паровой фазе в *п*- и *о*-цимол. **Вергхесе, Йедданапалли** (Studies in terpenes: part I. A new reaction of pinene: vapour phase dehydrogenation to *p* and *o*-cymenes. **Verghese James, Yeddanapalli Lourdu M.**), J. Scient. and Industr. Res., 1957, BC16, № 5, B224 (англ.)

8,58 г α-пинена (I) пропускают со скоростью 0,273 *мл/час* при 380° над 25 *мл* γ-Al_2O_3-Cr_2O_3. Жидкий продукт после перемешивания с 80%-ной H_2SO_4 дает 4 г масла, т. кип. 168—173°, $n^{28}D$ 1,4915. При окислении 434 *мг* этого масла получают 220 *мг* терефталевой к-ты и 126 *мг* *о*-фталевой к-ты, что доказывает образование *п*- и *о*-цимолов при дегидрогенизации I. Приведена схема р-ции через промежуточные дирадикалы (II и III), которые стабилизуются в *п*- и *о*-ментадиены и затем дегидрогенизуются в *п*- и *о*-цимолы.

Л. Иванова

11417. Окиси некоторых производных α-пинена и их изомеризация. **Арбузов Б. А., Фриновская В. А.,** Докл. АН СССР, 1957, 112, № 3, 427—429

Окиси (I) производных α-пинена (II) при действии $ZnCl_2$ подобно окиси α-пинена, но менее гладко, изомеризуются в соответствующие производные α-камфоленового альдегида (III). II синтезированы из хлористого миртенила, в том числе следующие не описанные в литературе в-ва (указаны X, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): OC_3H_7-*изо*, 29,5, 105—106/15, 1,4710, 0,9217; OC_4H_9-*изо*, 14, 104—105/10, 1,4670, 0,9046; OC_4H_9-*н*, 24, 115—117/12, 1,4659, 0,9025. I получены окислением II гидроперекисью ацетила (указаны X, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_0^{20}): C_2H_5, 44,78, 70—72/7, 1,4180, 0,9616; *изо*-C_3H_7, 72,6, 122—124/8, 1,4710, 0,9361; Cl, 29,24, 87—90/2, 1,4980, 1,1086; OH, 56,36, 98—104/6, 1,4900, 1,0788; $OCOCH_3$, 40,5 112—114/6, 1,4785, 1,0841; OCH_3, 49,2, 75—76/4, 1,4770, 1,0240; OC_3H_7-*изо*, 44,4, 108—110/10, 1,4828, 1,0197; OC_4H_9-*н*, 36,0, 108—110/16, 1,4680,

0,9726; OC_4H_9-*изо*, 28,8, 110—114/20, 1,4740, 0,9784. При изомеризации I получены следующие III (указаны X, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): C_3H_7-*изо*, 29,65, 112—114/8, 1,4745, 0,9098; OCH_3, 29,22, 92—95/6, 1,4806, 0,9926; $OCOCH_3$, 25,26, 102—104/2, 1,4820, 1,0600; Cl, 29, 104—106/9, 1,5086, 1,0912. Строение III доказано окислением в соответствующие камфоленовые к-ты, которые анализировались в виде Ag-солей. В. Черкаев

11418. **Об углеводороде $C_{12}H_{10}$ из эфирного масла** *Artemisia scoparia* W. K. **Гольмов В. П., Афанасьев Н. М.**, Ж. общ. химии, 1957, 27, № 6, 1698—1703

Исследовано эфирное масло *Artemisia scoparia* W. K. (I) и в составе его найдены: α-(II) и β-пинен (III) (~20%), 1-фенилгексен-2-ин-4 (агропирен) (IV) (~15%) и не описанный ранее углеводород $C_{12}H_{10}$ (V) (~27%). На основании изучения р-ций бромирования, окисления щел. р-ром $KMnO_4$, каталитич. гидрогенизации и озонирования показано, что V представляет собой 1-фенилгексадиин-2,4 (дегидроагропирен). I ($n^{22}D$ 1,5349, d_4^{22} 0,9322) перегоняют в вакууме. Из фракций с т. кип. 154—158°, $n^{20}D$ 1,4750, d_4^{20} 0,8687, $[\alpha]^{20}D$ 11,9° при окислении $KMnO_4$ получают пиноновую к-ту, т. пл. 101—102°. Присутствие II доказывалось также образованием нитрозохлорида, т. пл. 102—103°. В фракциях с т. кип. 159—164°, $n^{20}D$ 1,477, d_4^{20} 0,868, $[\alpha]^{20}D$ —20,2 обнаружен III (при окислении $KMnO_4$ получена нопиновая к-та, т. пл. 126—127° (из C_6H_6). К р-ру 30 *г* фракции с т. кип. 101—103°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,5770, d_4^{20} 0,9755 в 100 *мл* эфира при охлаждении прибавляют по каплям 108 *г* Br_2. Получают 25,2 *г* (34,4%) густого темного масла $C_{12}H_{12}Br_2$ (VI), т. кип. 176—178°/6 *мм*, $n^{22}D$ 1,6060, d_4^{22} 1,5547, и 70 *г* (63,1%) $C_{12}H_{10}Br_4$ (VII), т. пл. 62—62,5° (из сп.). 29 *г* VI, 50 *мл* 60%-ного спирта и 9 *г* Zn-пыли нагревают 6 час. до 80°. Получают IV, т. кип. 140—142°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,5665, d_4^{20} 0,9742. Смесь 22 *г* VII, 12 *г* Zn-пыли, 50 *мл* 60%-ного спирта нагревают до 80—85° 1 час. После обработки получают 7 *г* V (98%), т. кип. 100—101°/1 *мм*, 123—124°/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5810, d_4^{20} 0,9767. V присоединяет Br_2, образуя VII, не дает кристаллич. соединения с пикриновой к-той, не образует Cu- или Ag-производных. V требует для окисления 10 *г-атомов* кислорода на 1 моль. При применении не более 3 *г-атомов* кислорода на 1 моль удается обнаружить наряду с бензойной уксусной и угольной к-тами, щавелевую к-ту. V гидрируют с Pd на угле в эфире, получают 1-фенилгексан. Из продуктов озонирования V в $CHCl_3$ выделяют уксусную, фенилуксусную и щавелевую к-ты. Л. Иванова

11419. **Механизм фотохимического превращения сантонина в 10-окси-4-кетогуаен-4-олид-6,12. Бартон, Мейо, Мохаммед, Шафик** (The mechanism of the light-catalysed transformation of santonin into 10-hydroxy-3-oxoguai-4-en-6 : 12-olide. Barton D. H. R., Mayo P. de, Mohammed Shafiq), Proc. Chem. Soc., 1957, July, 205 (англ.)

При освещении в спирт. р-ре сантонин (I) изомеризуется в циклопентеновое производное (II), т. пл. 153—155°, $[\alpha]D$ —169°. При кипячении в темноте с 45%-ной водн. CH_3COOH II переходит в азуленовое производное (III), полученное ранее (РЖХим, 1957, 77177) при освещении I в среде CH_3COOH. Гидрирование II приводит к насыщ. дигидропроизводному (IV), т. пл. 160—162°, $[\alpha]D$ —59°, превращающемуся при кипячении с водн. CH_3COOH в спирановое соединение (V), т. пл. 193—204° (разл.), $[\alpha]D$ +106°, и соответствующее ангидросоединение (VI) с эндоциклич. двойной связью, т. пл. 192—202°. При окислении посредством OsO_4 II дает гликоль (VII), т. пл. 178—183° (разл.), $[\alpha]D$ +35°, образующий при действии 2 молей HJO_4 альдегидокислоту (VIII), т. пл. 127—129°, $[\alpha]D$ —25°, которая, судя по УФ-спектру, существует в форме лактола. При окислении CrO_3 VIII переходит в соответствующий ангидрид с 5-членным циклом, т. пл. 62—65°. Р-ция II с HBr в среде CH_3COOH-C_6H_6 приводит к бромиду (IX), т. пл. 111—114°, $[\alpha]D$ —130°, превращающемуся при дегидробромировании кипящим C_5H_5N в смесь II и ненасыщ. дикетона (X) с эндоциклич. двойной связью, т. пл. 181—183°, $[\alpha]D$ —200°. При озонировании II образуется CH_2O. Приведены данные об ИК-спектрах II и VI — X и об УФ-спектрах II, IV и VII. $[\alpha]D$ определены в $CHCl_3$. Л. Бергельсон

11420. **О терпенах. LXXV. О *цис-* и *транс*-гомокариофилленовых кислотах. LXXVI. Синтез 4,8,11,11-тетраметилбицикло-(0,2,7)-ундекана (кариофиллана) — химическое доказательство углеродного скелета кариофиллена. Ямолим, Штрейбль, Долейш, Шорм** (On terpenes. LXXV. On *cis-* and *trans*-homocaryophyllenic acid. LXXVI. Synthesis of 4,8,11,11-tetramethylricyclo (0,2,7)undecane (caryophyllane). Jarolím V., Streibl M., Dolejš L., Šorm F.), Сб. чехосл. хим. работ, 1957, 22, № 4, 1266—1276; 1277—1282 (англ.; рез. русск.)

См. РЖХим, 1957, 44661, 44662.

11421. **Продукты восстановления элеменовых кислот посредством литийалюминийгидрида. Младенович, Дуганджич** (Redukcioni proizvodi Elemi — kiselina sa litijumaluminijumhidridom. Mladenović Miloš, Dugandžić Milorad A.), Acta pharmac. jugosl., 1957, 7, № 1, 13—17 (сербо-хорв.; рез. нем., англ.)

Восстановление элемадиеноловой к-ты (I) в эфирном р-ре посредством $LiAlH_4$ (кипячение 8—10 час.) привело к образованию элемадиендиола (II), выход 80%, т. пл. 162° (после хроматографирования на Al_2O_3 в C_6H_6 и вымывания смесью бзл.-хлф., 1 : 1), $[\alpha]^{18}D$ —40° (*c* 1, сп.). По р-ции Либермана — Бурхардта I дает фиолетовое окрашивание, а II — зеленое; по р-ции Салковского — Гессе I дает желтую окраску, II — оранжевую. II ацетилируется, однако ацетильное производное кристаллизовать не удалось. Восстановление ацетилэлемадиеноловой к-ты посредством $LiAlH_4$ также дало II. Восстановление метилового эфира I посредством $LiAlH_4$ привело к в-ву, т. пл. 112°, не содержащему карбоксильной группы. Л. Яновская

11422. **Опыты синтеза стероидов XIII. Диеновые синтезы с α-метил-β-этилакриловой кислотой. Заметки о 7-метоксиметилэтилгексагидрофенантренкарбоновой кислоте. Бухта, Байер** (Versuche zur Synthese von Steroiden, XIII. Diensynthesen mit α-Methyl-β-äthyl-acrylsäure. Notiz über eine 7-Methoxy-methyl-äthyl-hexahydrophenanthren-carbonsäure. Buchta Emil, Bayer Helmut), Chem. Ber., 1957, 90, № 8, 1647—1650 (нем.)

При конденсации α-метил-β-этилакриловой к-ты (I) с 2,3-диметилбутадиеном (II) получена 1,3,4-триметил-6-этил-Δ^3-тетрагидробензойная к-та (III). Из I и 6-метокси-1-винил-3,4-дигидронафталина (IV) образуется 7-метокси-1- метил-2-этил- 1,2,3,9,10,10а- гексагидрофенантренкарбоновая-1 к-та (Va) или 7-метокси-2-метил-1-этил- 1,2,3,9,10,10а- гексагидрофенантренкарбоновая-2 к-та (Vб). Эта к-та не идентична метиловому эфиру *рац*-α-монодегидродойзиноловой к-ты, обладающему эстрогенной активностью, и неактивна при подкожном

впрыскивании кастрированным крысам в дозах 100 γ. Смесь 12 *г* I и 9 *г* II нагревают 20 час. при 190° в автоклаве, разгоняют в вакууме и получают III, выход 8 *г*, т. кип. 155—165°/11 *мм*, т. пл. 121—122° (из петр. эф.). Смесь 6 *г* IV, 9 *г* I и 400 *мг* пирогаллола нагревают в автоклаве в атмосфере N_2 24 часа при 200°. Продукт растворяют в эфире и кислые продукты извлекают насыщ. р-ром Na_2CO_3. Содовый р-р подкисляют, масло экстрагируют эфиром, эфир отгоняют, от остатка в вакууме водоструйного насоса отгоняют I, растворяют остаток в эфире и повторяют описанную обработку р-ром Na_2CO_3. Выделяют V, выход 100 *мг*, т. пл. 167—168° (разл.; 150° из водн. CH_3OH); метиловый эфир V, т. пл. 82° (разл. 77°). Сообщение XII см. РЖХим, 1957, 51373. М. Бурмистрова

11423. Полный синтез стероидов через производные гидрохризена. V. Введение кислорода в положение 11. Джонсон, Кемп, Паппо, Аккерман, Джонс (Steroid total synthesis — hydrochrysene approach. V. Introduction of oxygen at the 11-position. Johnson William S., Kemp A. D., Pappo Raphael, Ackerman James, Johns William F.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 24, 6312—6321 (англ.)

Окисление ацетата (I) *транс-анти-транс*-1-метокси-8β-окси-10α-метил-4в,5,6,6а,7,8,9,10,10а,10в,11,12-додекагидрохризена (Ia) (см. РЖХим, 1958, 1428) посредством $(CH_3COO)_4Pb$ приводит к *транс-анти-транс*-1-метокси-8β, 12-диацетокси-10а-метил-4в,5,6,6а,7,8,9,10,10а,10в,11,12-додекагидрохризену (II), переходящему при нагревании в среде CH_3COOH в *транс-анти-транс*-1-метокси-8β-ацетокси-10а-метил-4в,5,6,6а,7,8,9,10,10а,10в-декагидрохризен (III). При окислении посредством $C_6H_5CO_3H$ III дает смесь в-в (IV), содержащую 8β ацетат-12α-бензоат *транс-анти-транс*-1-метокси-8β,11β,12α-триокси-10а-метил-4в,5,6,6а,7,8,9,10,10а,10в,11,12-додекагидрохризена (V, триол), превращающийся при пиролизе в ацетат (VI) *транс-анти-транс*-1-метокси-8β-ацетокси-10а-метил-11-кето-4в,5,6,6а,7,8,9,10,10а,10в.11,12-додекагидрохризен (VIa), а при гидрогенолизе в диацетат (VII) *транс-анти-транс*-1-метокси-8β,11β-диокси-10а-метил-4в,5,6,6а,7,8,9,10,10а,10в,11,12-додекагидрохризена (VIII). Восстановление VIa посредством $LiAlH_4$ приводит к 11α-эпимеру VIII (IX). Аналогичным путем, исходя из *транс-син-цис*-изомера I (X) (см. сообщение IV, РЖХим, 1958, 1429) синтезированы 12-бензоат (XI) *транс-син-цис*-1-метокси-8β-ацетокси-10а-метил-11,12-диокси-4в,5,6,6а,7,8,9,10а,10в,11,12-додекагидрохризена (XII), переходящий при действии конц. HCl в VIa. Восстановлением *цис*-1-метокси-8α-окси-10а-метил-5,6,-6а,7,8,9,10,10а,11,12-декагидрохризена (XIII) (РЖХим, 1958, 1428) посредством Li и спирта в жидком NH_3 сопровождается частичным восстановлением ароматич. кольца и гидрогенолизом CH_3O-группы. При замене Li на K образуется *цис-анти-транс*-1-метокси-8α-окси-10а-метил-4в,5,6,6а,7,8,9,10,10а,10в,11,12-додекагидрохризен (XIV), ацетат которого ацетоксилированием посредством $(CH_3COO)_4Pb$ и последующим пиролизом превращают в *цис-анти-транс*-1-метокси-8α-ацетокси-10α-метил-4в,5,6,6а,7,8,9,10,10а,10в-декагидрохризен (XV). Окисление XV $C_6H_5CO_3H$ и последующее восстановление Li и спиртом в жидком NH_3 приводят к *цис-анти-транс*-1-метокси-8α,11β-диокси-10а-метил-4в,5,6,6а,7,8,9,10,10а,11,12-додекагидрохризену (XVI). *Цис-син-цис*-изомер I (XVII) при обработке $(CH_3COO)_4Pb$ дает лишь немного неустойчивого 12-ацетоксипроизводного (XVIII) и переходит в основном в ацетат (XIX) *цис-син-цис*-1-метокси-8β-окси-10а-метил-4в,5,6,6а,7,8,9,10,10а,10в-декагидрохризена (XIXa). Аналогично проходит также ацетоксилирование 6а α-ацетоксианалога X (XX), приводящее главным образом к смеси *син-цис*-1-метокси-8β-ацетокси-10а-метил-4в,5,7,8,9,10,10а,10в-октагидрохризена (XXI) и *транс-син-цис*-1-метокси-6а α, 8β-диацетокси-10а-метил-4в,5,6,6а,7,8,9,10,10а,10в-декагидрохризена (XXIa). Легкость отщепления 12-ацетоксигруппы в ряду *B/C-цис*-соединений указывает на ее аксиальную ориентацию. Смесь 0,404 *г* I, 0,668 *г* $(CH_3COO)_4Pb$ и 1 *мл* лед. CH_3COOH нагревают 20 мин. на паровой бане, разрушают избыток $(CH_3COO)_4Pb$ глицерином, разбавляют водой. Продукт р-ции (выход 96%) хроматографируют на Al_2O_3, бензолом вымывают II, т. пл. 205,5—211,7° (из 95%-ного сп., содержащего

C_6H_6). Смесь 3,4 *г* I, 5,52 *г* $(CH_3COO)_4Pb$ и 8,3 *мл* лед. CH_3COOH нагревают, как указано выше (27 мин.), но в атмосфере N_2. Продукт р-ции растворяют в 60 *мл* лед. CH_3COOH и нагревают 14 час. при 90—100° в атмосфере N_2. Получают III, выход 2,26 *г*, т. пл. 157,2—159° (из сп.). Из маточных р-ров хроматографированием на Al_2O_3 (вымывают смесью C_6H_6-петр. эф., 1 : 3) выделяют 0,07 *г* непрореагировавшего I и 0,247 *г* смеси I и III. 11 *мг* III гидрируют над 10%-ным Pd/C в этилацетате до I, выход 9 *мг*, т. пл. 151—152,1° (из эф.). 1 *мл* 0,652 *M* р-ра $C_6H_5CO_3H$ в $CHCl_3$ добавляют (—3°, 13 мин.) к смеси 0,34 *г* III и 0,61 *г* $C_6H_5CO_2H$ в 5 *мл* $CHCl_3$. Перемешивают 5 час. при —1 до —3°, добавляют еще 0,3 *мл* р-ра $C_6H_5CO_3H$ (—3°, 25 мин.), выдерживают смесь 12 час. при —1° и получают IV (выход 0,435 *г*), содержащий, судя по УФ-спектру, 5% исходного III. 0,211 *г* IV пагревают 1 час при 235°/150 *мм* и 4 часа при 135°/15 *мм* с отгонкой $C_6H_5CO_2H$. Затем перегонкой при 168—180°/0,06 *мм* (14 час.) выделяют 85 *мг* VI, т. пл. 168—169° (очищают хроматографированием на флоризиле, вымывают смесью эф.-C_6H_6, 1 : 100). 2,1 *мл* 0,66 *M* р-ра мононадфталевой к-ты (XXII) добавляют быстро при 20° к р-ру 56 *мг* III в CH_2Cl_2, смесь выдерживают 28 час. при —10°, р-ритель отгоняют в вакууме и остаток подвергают пиролизу, как указано выше. Получают 10 *мг* неочищ. VI. 39 *мг* нейтр. фракции, полученной окислением III посредством XXII, нагревают (100°, 9 час.) в 10 *мл* CH_3COOH, продукт р-ции хроматографируют на $Al_2O_3 \cdot CHCl_3$, вымывают 8,12-диацетат V, выход 4 *мг*, т. пл. 250—255° (разл., из *н*-бутилацетата). 0,116 *г* III окисляют $C_6H_5CO_3H$, как указано выше (10—12°, 22 часа), но в отсутствие $C_6H_5CO_2H$, неочищ. продукт р-ции нагревают 6 час. при 90—100° с 10 *мл* CH_3COOH, содержащих 10 капель воды и часть неочищ. продукта р-ции (XXIII) (76 *мг*) хроматографируют на Al_2O_3. Смесью C_6H_6-$CHCl_3$ (1 : 1) вымывают 8,12-диацетат V, выход 5 *мг*, т. пл. 260—268° (разл., из *н*-бутилацетата). 76 *мг* XXIII при омылении (4%-ный метанольный р-р KOH, кипячение 2 часа в атмосфере N_2) дают V, выход 22 *мг*, т. пл. 206—207° (из хлф.-бзл.). Смесь 22 *мг* V, 2,5 *мл* лед. CH_3COOH, 0,08 *мл* 50%-ной $HClO_4$ и 0,01 *г* 30%-ного Pd/C перемешивают (26°, 24 часа) в атмосфере H_2. После обработки выделяют VII, выход 3,1 *мг*, т. пл. 197,5—199°. Омыление VII метанольным KOH приводит к VIII, т. пл. 240—242° (из сп.). К суспензии 1,166 *г* III в 20 *мл* 100%-ной HCOOH добавляют при охлаждении 0,11 *мл* 30%-ной H_2O_2, перемешивают 4,3 часа при 17—22°, продукт р-ции растворяют в 30 *мл* абс. спирта и 300 *мл* жидкого NH_3, добавляют (1 час) 8,4 *г* Na и выделяют VIII, выход 0,338 *г*. Из маточных р-ров хроматографированием на флоризиле (вымывают C_6H_6-петр. эфиром, C_6H_6, эфиром-C_6H_6 и эфиром) выделяют: Ia, выход 0,253 *г*, т. пл. 132—135°; IX, выход

0,12 *г*, т. пл. 149—154° и 180° и еще 0,063 *г* **VIII.** 0,329 *г* **VIa** восстанавливают $LiAlH_4$ (0,396 *г*) в тетрагидрофуране (кипячение 2 часа, атмосфера N_2); продукт р-ции хроматографируют на флоризиле. Смесью эф.-C_6H_6 (1 : 9) вымывают **VII**, выход 9% и **IX**, выход 83%, т. пл. 183—183,9° (из этилацетата); диацетат (пиридин, $(CH_3CO)_2O$, 12 час.), т. пл. 179,5—180,7°. Р-р 75 *мг* OsO_4 и 5 капель пиридина в 1,5 *мл* CH_2Cl_2 добавляют к 47 *мг* **III** в 3 *мл* CH_2Cl_2, выдерживают 6 дней при 20°, разрушают избыток OsO_4 кипячением с Na_2SO_3 и получают стекловидную смесь 12β-изомера **V** и его 8-ацетата (**XXIV**). Кристаллизацией смеси из CH_3OH выделяют **XXIV**, выход 8,2 *мг*, т. пл. 211,5—214,5°. 1,05 *г* **X** окисляют $(CH_3COO)_4Pb$ (аналогично **I**) до *транс-син-цис*-1-метокси-8β,12-диацетокси-10а-метил- 4в,5,6,6а,7,8,9,10,10а,10в,11,12-додекагидрохризена (**XXV**), выход 61%, т. пл. 187—189° (разл., эвакуированный капилляр, из сп.). Р-р 0,748 *г* **XXV** в 10 *мл* CH_3COOH нагревают 2 часа при 120°, р-ритель удаляют при 100° в токе воздуха и получают *транс-син-цис*-1-метокси-8β-ацетокси-10а-метил- 4в,5,6,6а,7,8,9,10,10а,10в- декагидрохризен (**XXVI**), выход 89% т. пл. 143,5—144,5° (из сп.). Полиморфная форма **XXVI** имеет двойную т. пл. 120—121° и 137—140°. 0,2 *г* **XXVI** окисляют $C_6H_5CO_3H$ в $CHCl_3$ (0°, 25 час.), продукт р-ции хроматографируют на флоризиле. Бензолом вымывают 9 *мг* **XXVI**, а смесью эф.-C_6H_6 (1 : 12) — **XI**, выход 31%, т. пл. 198—200° (из сп.). Вымыванием *изо*-C_3H_7OH выделяют **XII**, выход 28%, т. пл. 170—172° (из бал.-петр. эф.). Смесь 40 *мг* неочищ. **XI**, 3 *мл* CH_3OH и 10 *мл* конц. HCl выдерживают 1 день при 20°, продукт р-ции хроматографируют на флоризиле. Смесь эф.-C_6H_6 (1 : 9 и 1 : 4) вымывают **VIa**, выход 65%. В тех же условиях 16 *мг* **XII** дают **VIa** с выходом 46%. К р-ру 30,5 *г* **XIII** в 100 *мл* тетрагидрофурана, 450 *мл* эфира и 1 *л* жидкого NH_3 добавляют за 5 мин. 36 *г* K, перемешивают 20 мин., добавляют 90 *мл* абс. спирта и 70 *мл* эфира (10 мин.) и выделяют **XIV**, выход 81%, т. пл. 154—157° (из ацетона-петр. эф.). К р-ру 1,6 *г* ацетата **XIV** (т. пл. 113—115°) в 1,5 *мл* CH_3COOH добавляют сразу 2,93 *г* $(CH_3COO)_4Pb$, через 4 мин. охлаждают, продукт р-ции хроматографируют на флоризиле. Смесью эф.-петр. эф. (1 : 9) вымывают 0,305 *г* ацетата **XIV**, а смесью эф.-петр. эф. (2 : 8) — *цис-анти-транс*-1-метокси-8α, 12-диацетокси-10а-метил-4в,5,6,6а,7,8,9,10,10а,10в,11,12-додекагидрохризен (**XXVII**), выход 66%, т. пл. 164—166° (из ацетона и эф.-петр. эф.). Р-р 1,12 *г* неочищ. **XXVII** в 20 *мл* CH_3COOH кипятят 16 час. в атмосфере N_2; при добавлении CH_3OH выпадает **XV**, выход 0,89 *г*, т. пл. 145—146° (из абс. сп.). При проведении аналогичного синтеза без выделения **XXVII** получают **XV** с выходом 80%, считая на **XIV**. 14 *мл* 0,209 *M* р-ра $C_6H_5CO_3H$ в C_6H_6 добавляют при 5° к 0,839 *г* **XV** в 10 *мл* C_6H_6, смесь выдерживают 48 час. при 5°, добавляя через 24 час. 0,7 *г* $C_6H_5CO_2H$, продукт р-ции (1,11 *г*) растворяют в 18 *мл* абс. спирта и добавляют к р-ру 1 *г* Li в 350 *мл* жидкого NH_3, затем к смеси добавляют еще 1,8 *г* Li (30 мин.). Получают **XVI**, выход 0,17 *г*, т. пл. 192—193° (из ацетона). Из маточных р-ров хроматографированием на хлоризиле выделяют 0,13 *г* **XIV** (вымывают эф.-петр. эф., 2 : 8), 0,235 *г* **XVI** (вымывают эф.-петр. эф., 3 : 7) и 0,09 *г* 11α-эпимера **XVI** (вымывают эф.-петр. эф., 6 : 4), т. пл. 220—221° (из ацетона). 1 *г* *цис-син-цис*-изомера **Ia** (**XXVIII**) (РЖХим, 1958, 1428), 20 *мл* пиридина и 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$ нагревают 10 мин. при 100°, полученный **XVII** (1,02 *г*, масло, очищают хроматографированием на флоризиле, вымывают эф.-петр. эф., 3 : 7) окисляют 2 *г* $(CH_3COO)_4Pb$ (как **I**), продукт р-ции хроматографируют на флоризиле. Смесью эф.-петр. эф. (1 : 9) вымывают **XIX**, выход 0,06 *г*, т. пл. 112—114° (из CH_3OH). (Полиморфная модификация **XIX** имеет т. пл. 143—143,5°) и **XVIII**, выход 0,24 *г*, т. пл. 123—126° (разл., из петр. эф.). Нагреванием 0,1 *г* **XVIII** с 2 *мл* CH_3COOH (110°, 70 мин.) получают 77 *мг* **XIX.** 0,975 *г* бензоата **XXVIII** (т. пл. 153—154°) окисляют 1,34 *г* $(CH_3COO)_4Pb$ (как ацетат **XIV**), продукт р-ции хроматографируют на флоризиле. Смесью эф.-петр. эф. (2 : 98) вымывают 0,28 *г* ацетата **XIV**, а смесью эф.-петр. эф. (1 : 19) бензоат **XIXa**, выход 36%, т. пл. 98—99° (из CH_3OH). Смесь 0,395 *г* **XX**, 0,59 *г* $(CH_3COO)_4Pb$ и 1 *мл* лед. CH_3COOH перемешивают 20 мин. при 70°, добавляют 4 капли $(CH_2OH)_2$, продукт р-ции хроматографируют на флоризиле. Бензолом вымывают **XXI**, выход 0,175 *г*, т. пл. 148—153° (из эф.-петр. эф.), а смесью C_6H_6-эф. (4 : 1) — **XXIIa**, выход 0,1 *г*, т. пл. 178—183° (из эф.-петр. эф.). Приведены данные об УФ-спектрах **II, III, VI, VIa, XI, XII, XV, XIX, XXI, XXIIa, XXV — XXVII** и об ИК-спектрах **V — VII, IX, XI, XII, XXV** и **XXVI.**

Л. Бергельсон

11424. **Полный синтез стероидов через производные гидрохризена. VI. Каталитическое гидрирование ароматического кольца. Синтез *dl*-3β-ацетокси-14-изоэтиоаллогомобилиановой кислоты. Джонсон, Роджьер, Аккерман** (Steroid total synthesis — hydrochrysene approach. VI. Catalytic hydrogenation of the aromatic nucleus. Synthesis of *dl*-3β-acetoxy-14-iso-etioallohomobilianic acid. **Johnson William S., Rogier E. R., Ackerman James**), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 24, 6322—6331 (англ.)

Гидрирование *транс-анти-транс*-1,8β-диокси-10а-метил-4в,5,6,6а,7,8,9,10,10а,10в,11,12-додекагидрохризена (**I**) над PtO_2 приводит к смеси *dl*-13-изо-18-нор-D-гомоандростандиола-3β,17aβ (**II**) и *dl*-14-*изо*-18-нор -D-гомоандростандиола-3β,17aα (**III**); гидрированием 8-ацетата **I** (**Ia**) получают аналогичную смесь ацетатов **II** и **III** (**IIa** и **IIIa**). При окислении посредством K_2CrO_4 **IIIa** дает ацетат (**IV**) *dl*-14-*изо*-18-нор- D -гомоандростанол-3β-она-17a (**V**), а **IIa** переходит в ацетат (**VI**) *dl*-13-*изо*-18-нор-D-гомоандростанол-3β-она-17a (**VII**), изомеризующегося в кислой или щел. среде в *dl*-18-нор-D-гомоандростанол-3β-он-17a (**VIII**). Последний образуется также непосредственно при селективном окислении **II** и изомеризации продукта р-ции в щел. среде. Поскольку аксиальная 17aα-OH-группа окисляется медленнее 17aβ-гидроксила **III** не удается избирательно окислить в положение 17a. При метилировании посредством CH_3J и *трет*-C_4H_9OK 17-бензилиденового производного **V** (**IX**) [в виде тетрагидропиранилового эфира (**X**)] получают *dl*-17-бензилиден-14-*изо*-D-гомоэпиандростерон в виде смеси цисоидной (**XIa**) и трансоидной (**XIб**) формы. ацетаты которых при озонировании переходят в *dl*-3β ацетокси-14-изоэтиоаллогомобилиановую к-ту (**XII**). *Транс-анти-цис*-изомер **I** (**XIII**) и его 8-ацетат (**XIIIa**) при гидрировании с Pt подвергаются гидрогенолизу с образованием, по-видимому, *dl*-8-*изо*-13-*изо*-18-нор-D-гомоандростанола-3β (**XIV**), окисляющегося CrO_3 до 3-кетопроизводного (**XIVa**). При гидрировании **XIIIa** над Pt удается получить 3-ацетат 8-*изо*-13-*изо*-18-нор-D-гомоандростандиола-3β,17aβ (**XV**), тогда как гидрирование **XIIIa** над скелетным Ni приводит к смеси изомерных диолов, дающей при окислении K_2CrO_4 *dl*-8-*изо*-13-*изо*-18-нор-D-гомоандростандион-3,17a (**XVI**) и его 14-*изо*-эпимер (**XVII**). Окислением **XV** и последующим гидролизом получают *dl*-8-*изо*-18-нор-D-гомоандростанол-3β-он-17a (**XVIII**), который при окислении переходит в **XVI.** 10,18 *г* 1-метилового эфира **I** (**Iб**)

(РЖХим, 1958, 1428) добавляют порциями к 162 *мл* 0,67 *M* эфирного р-ра CH_3MgJ, р-ритель отгоняют в вакууме, остаток нагревают 30 мин. при 100° в вакууме масляного насоса и затем 43 мин. при 175° в атмосфере N_2, при охлаждении льдом добавляют последовательно петр. эф., избыток этилацетата и разб. H_2SO_4 и отфильтровывают 9,63 *г* **I**, т. пл. 208—209,5° (после возгонки). Попытки деметилирования **Iб** в кислой среде не дали удовлетворительных результатов. 2,02 *г* **I**, 3,5 *мл* лед. CH_3COOH, 0,9 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 2 часа, продукт р-ции хроматографируют на Al_2O_3. Смесями C_6H_6-$CHCl_3$ и чистым $CHCl_3$ вымывают **Iа**, выход 63% (неочищ.), т. пл. 173,5—174,5° (эвакуированный капилляр (ЭК), из разб. CH_3COOH) или 158,5—161° (после возгонки при 180—190°/0,01 *мм*). Р-р 0,199 *г* **I** в 40 *мл* этилацетата, содержащего 0,25 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H \cdot H_2O$ (**XIX**) кипятят 4 часа 15 мин., добавляя через 2,5 часа еще 0,25 *г* **XIX**. Перекристаллизацией из метилциклогексана получают 0,196 *г* **Iа** в виде низкоплавкой модификации (т. пл. 157—159°, ЭК), переходящей при 100° постепенно в вышеплавящуюся. Р-р 0,544 *г* **I** в 4,1 *мл* изопропенилацетата; содержащего 27 *мг* **XIX**, перегоняют 15 мин. до объема 2 *мл*, р-ритель удаляют в вакууме и выделяют диацетат **I**, выход 83%, т. пл. 144,5—145,5° (из разб. CH_3COOH, затем возгонка при 160—170°/0,01 *мм*). Селективный гидролиз диацетата **I** осуществить не удалось. 0,427 *г* **I** гидрируют с PtO_2 в CH_3COOH (20°/760 *мм*, 29 час.); продукт р-ции обрабатывают эфиром и выделяют **III**, выход 38%, т. пл. 244—246° (из *н*-бутилацетата-петр. эф., затем возгонка при 200°/0,01 *мм*). Из маточных р-ров хроматографированием на Al_2O_3 выделяют **II** (вымывают C_6H_6-$CHCl_3$), выход 53 *мг* из 0,595 *г* **I**, т. пл. 185,5—186,5° (из *н*-бутилацетата-петр. эф.). 4,065 *г* **Iа** гидрируют с PtO_2, приготовленной по ранее описанному методу (Frampton V. L. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 4432), в лед. CH_3COOH (23 часа); продукт р-ции обрабатывают смесь эфира с этилацетатом и петр. эфиром и выделяют **IIIа**, выход 24%, т. пл. 151,4—151,7° (из петр. эф.). Маточные р-ры хроматографируют на Al_2O_3; смесью C_6H_6-петр. эфир вымывают 8-ацетокси-10а-метилпергидрохризен (**XX**), выход 18% (неочищ.), т. пл. 104,5—105° (из CH_3OH). Бензолом и C_6H_6-этилацетатом вымывают смесь в-в (**XXI**), из которой вторичным хроматографированием на Al_2O_3 (вымывают C_6H_6) выделяют 1,8-диацетокси-10а-метилпергидрохризен (**XXII**), выход 75 *мг*, т. пл. 133—135° (из разб. сп., затем возгонка). В другом аналогичном опыте из **XXI** (0,79 *г*) удалось выделить 0,185 *г* **IIа**, т. пл. 131,5—134° (из петр. эф.). С PtO_2 по Адамсу **Iа** не гидрируется. 1,09 *г* K_2CrO_4 в 2,2 *мл* воды добавляют (15—20 мин.) к р-ру 1,09 *г* **IIIа** в 28 *мл* лед. CH_3COOH, выдерживают 22,5 часа, разбавляют водой и отфильтровывают **IV**, выход 91%, т. пл. 171—173,5° (из разб. сп., ЭК). При обработке 20 *мг* **IIIа** N-бромсукцинимидом в водн. ацетоне (20°, 28 час.) получают 10 *мг* неочищ. **IV**. Омыление **IV** (0,4 н. спирт. р-р KOH, кипячение 2 часа) приводит к **V**, выход 91%, т. пл. 165—167,5° (из сп. и этилацетата-петр. эф.). 52 *мг* **IIа** окисляют K_2CrO_4 аналогично **IIIа** (выдерживают 7 час. 20 мин.) до **VI**, выход 45 *мг* (неочищ.), т. пл. 104—106° и 111,5—112,5° (из петр. эф.). При перекристаллизации из CH_3COOH **VI** переходит в ацетат **VIII**, т. пл. 151—152,5° (ЭК), дающий при омылении (0,4 н. спирт. р-р KOH, кипячение 15 час.) **VIII**, выход 81%, т. пл. 159—162,5° (из разб. сп. и петр. эф.). 71 *мг* **II** окисляют посредством 71 *мг* K_2CrO_4 в 0,15 *мл* воды (20°, 5,5 час.), продукт р-ции при кипячении с 0.4 н. спирт. р-ром KOH (2 часа) переходит в **VIII**. К метанольному р-ру 0,49 *г* C_6H_5CHO и 1,2 *г* неочищ. **IV** добавляют 10,2 *мл* 33%-ного р-ра NaOH и несколько кристалликов **IX**, смесь нагревают до 40° в атмосфере N_2 и через 30 час. отфильтровывают **IX**, выход 69% (очищают хроматографированием на Al_2O_3), т. пл. 156,5—157,5° (из петр. эф.). Из маточных р-ров после нейтр-ции CH_3COOH и разбавления водой выпадает смесь, которую хроматографируют на Al_2O_3. Смесью C_6H_6 этилацетат (9 : 1) вымывают **IX** (11%), а смесью C_6H_6-этилацетат (1 : 1) — **II**, выход 43 *мг*. В условиях синтеза **IX** (48 час. при 20°, несколько дней в холодильнике) 29 *мг* **VI** дают *dl*-17-бензилиден-18-нор-D-гомоандростанол-3β-он-17а (**XXIII**), выход 10 *мг*, т. пл. 163,5—165,5° (из CH_3OH). Судя по изменению УФ-спектра, **IX** и **XXIII** при стоянии на свету переходят из трансоидной формы в цисоидную. Через р-р 57 *мг* ацетата **IX** (т. пл. 184,5—185,5°) в 7 *мл* этилацетата пропускают при —15—20° избыток O_3, добавляют 2 *мл* CH_3COOH, 0,5 *мл* воды и 0,2 *мл* 30%-ной H_2O_2. Смесь выдерживают 20 час. при 20° и выделяют *dl*-3β-ацетокси-14-*изо*-18-норэтиоаллогомобилиановую к-ту (**XXIV**), выход 22 *мг*, т. пл. 231,8—232,5° (из ацетона и этилацетата). 28 *мг* **XIX** в 1,6 *мл* C_6H_6 добавляют к р-ру 0,907 *г* **IX** в 5,5 *мл* дигидропирана, выдерживают 2 часа 45 мин. при 20°, нейтрализуют и водой осаждают **X**, выход 88%, т. пл. 143—144° (из разб. CH_3OH). К 1,28 *M* р-ру *трет*-C_4H_9OK в безводн. C_4H_9OH (8,07 *мл*) добавляют при охлаждении (20 мин.) р-р 0,188 *г* **X** в 1,12 *мл* CH_3J, перемешивают 2 часа, выдерживают 12 час. при 0—20°. Продукт р-ции нагревают в CH_3OH, содержащем 0,3 *мл* конц. HCl, 5—10 мин. при 50°. Фракционированной кристаллизацией из водн. CH_3OH выделяют **XIб**, выход 50 *мг*, т. пл. 146,5—147,5°, и **XIа**, выход 44 *мг*, т. пл. 188—189,5° (из водн. сп.). Ацетат **XIб**, т. пл. 182—184° (из CH_3OH-этилацетата); ацетат **XIа** выделен в виде двух форм, т. пл. 154—155° (из водн. CH_3OH) и 166,5—171°. Ацетилирование **XIа** сопровождается частичной изомеризацией. Судя по УФ-спектру, **XIб** при стоянии переходит в **XIа**. При озонировании (в условиях синтеза **XXIV**) ацетаты **XIа** или **XIб** (50 *мг*) дают **XII**, выход 71%, т. пл. 263,5—266° (из этилацетата); диметиловый эфир **XII** (**XIIа**), т. пл. 98,5—100° (из петр. эф.). ИК-спектр **XIIа** отличается от спектра природного диметилового эфира *d*-3-ацетоксиэтиоаллогомобилиановой к-ты. В условиях деметилирования **Iб** из 3 *г* 1-метилового эфира **XIII** получают **XIII**, выход 78%, т. пл. 208,5—211,5° (ЭК, из бзл.-*н*-бутилацетата, затем возгонка при 190—195°/0,5 *мм*); диацетат **XIII** (изопропенилацетат, **XIX**), т. кип. 150°/0,02 *мм*, не кристаллизуется; 0,22 *г* **XIII** окисляют по Оппенауэру (100 *мл* толуола, 20 *мл* циклогексанона и 1 *г* изопропилата Al, кипячение 16 час.) до *транс-анти-цис*-1-окси-10а-метил- 4в,5,6,6а,7,8,9,10,10а,10в,11,12-додекагидрохризена (**XXV**), выход 0,129 *г*, т. пл. 198—199° (ЭК, из бзл.); ацетат **XXV**, т. пл. 138—139,5° (разл.; ЭК, из CH_3OH). 1 *г* **XIII**, 2 *мл* лед. CH_3COOH и 0,5 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 3 часа, продукт хроматографируют на Al_2O_3. Смесью $CHCl_3$-C_6H_6 вымывают **XIIIа**, выход 60%, т. пл. 160—162° (из сп.). 0,1 *г* **XIII**, 1 *мл* фенилацетата, 10 *мл* ксилола и 40 *мг* NaOH перемешивают 30 мин при 20°, продукт р-ции хроматографируют на Al_2O_3; бензолом вымывают 17 *мг* диацетата **XIII**, смесью этилацетат-C_6H_6 (1 : 5) — 60 *мг* неочищ. **XIIIа**, а смесью этилацетат-C_6H_6 (1 : 1) — 26 *мг* исходного **XIII**. 1 *г* **XIII** гидрируют с PtO_2 в лед. CH_3COOH (20°, 760 *мм*, 41 час.), продукт окисляют CrO_3 (0,52 *г*) в CH_3COOH (20°, 2,5 дня) и выделяют **XIVа** в виде семикарбазона, т. пл. 217—217,5° (разл.; из абс. сп.). 1,97 *г* **XIIIа** гидрируют с PtO_2 в CH_3COOH (2—3 *атм*, 23 часа), продукт хроматографируют на Al_2O_3. Смесью C_6H_6-петр. эф. (1 : 4 и 1 : 1) вымывают **XIV**, выход 58%, т. кип. 150°/0,02 *мм*, чистым $CHCl_3$ и CH_3OH вымывают 0,36 *г* в-ва, содержащего, судя по УФ-спектру, ароматич. кольцо. 2,01 *г* **XIIIа** гидрируют со скелетным Ni в CH_3OH в присутствии NaOH (150°, 20 *атм*, 1,2 часа), продукт (2,2 *г*) растворяют в 60 *мл* CH_3COOH, добав-

ляют 3,5 *г* K_2CrO_4 в 8 *мл* воды, выдерживают 2 дня при 20°, продукт р-ции хроматографируют на Al_2O_3. Бензолом и смесью этилацетат-C_6H_6 (1 : 99) вымывают **XVI**, выход 0,22 *г*, т. пл. 124,5—126° (из петр. эф.), а смесями этилацетат-C_6H_6 (1 : 99—1 : 19) — **XVII**, выход 0,45 *г*, т. пл. 149—151° (из петр. эф.); дальнейшим вымыванием выделяют 0,75 *г* смеси оксикетонов. Диэтиленкеталь **XVI** [толуол, $(CH_2OH)_2$, **XIX**, перегонка 5 час., кипячение 12 час.] очищен хроматографированием на Al_2O_3 (вымывают C_6H_6-петр. эф., 2 : 3 и 1 : 1), имеет т. пл. 176,5—178,5° (из петр. эф.). 0,284 *г* **XIIIa** гидрируют над 0,02 *г* PtO_2 в абс. спирте (50°, 10 *ат*, 10 час.), продукт хроматографируют на Al_2O_3. Смесью $CHCl_3$-C_6H_6 (2 : 3) вымывают **XV**, выход 0,26 *г* (неочищ.), т. пл. 140—142,5° (из петр. эф.). 0,128 *г* **XV** окисляют K_2CrO_4 (0,125 *г* в водн. CH_3COOH при 20°, 23 часа), продукт р-ции хроматографируют на Al_2O_3. Бензолом вымывают ацетат **XVIII**, выход 49 *мг*, т. пл. 167—168,5° (из петр. эф.). Омылением ацетата **XVIII** (K_2CO_3 в CH_3OH, кипячение 3 часа) получают **XVIII**, выход 78%, т. пл. 129—130,5° (из петр. эф.), 22 *мг* **XVIII** окисляют K_2CrO_4 (22 *мг*) в водн. CH_3COOH (20°, 22 часа); хроматографированием продукта р-ции на Al_2O_3 (вымывают этилацетатом-C_6H_6, 1 : 99) выделяют 12 *мг* **XVI**. Приведены данные об ИК-спектрах **IIIa—VI, VIII, XII, XIV—XVIII, XXII, XXIV, XXV**, ацетатов **VIII, XVIII, XXV** и об УФ-спектрах диацетата **I, IX, XIб, XIa, XIII, XXIII, XXIV**, ацетатов **XIa, XIб**. Л. Бергельсон

11425. **О новом методе частичного синтеза холестерина. Ромео, Виллотти** (Su di un nuovo metodo di sintesi parziale del colesterolo. Romeo Aurelio, Villotti Riccardo), Ann. chimica, 1957, 47, № 5, 618—623 (итал.)

Осуществлен синтез метилового эфира холестерина (I) в 5 стадии, исходя из 3β-метокси-Δ^5-биснорхоленовой к-ты (II). Смесь 0,4 *г* II, 1,8 *мл* $SOCl_2$, 1 капля пиридина и 8 *мл* эфира выдерживают 4 часа при ~ 20°, отгоняют эфир, неочищ. хлорангидрид в 8 *мл* C_6H_6 добавляют к 14 *мл* эфирного р-ра (*изо*-$C_5H_{11})_2Cd$ (приготовлен из 3,8 *г* $CdCl_2$, 0,8 *г* Mg в 60 *мл* эфира и 6 *мл* *изо*-$C_5H_{11}Br$), перемешивают 3 часа, после стояния 12 час. получают 420 *мг* метилового эфира 22-кетохолестерина (III), т. пл. 84—85° (из сп.), $[\alpha]^{20}D$ —56,0° (*c* 18,8 *мг* в 1,88 *мл* хлф.). 240 *мг* **III** в 25 *мл* эфира перемешивают с 800 *мг* $LiAlH_4$ в течение 10 час., затем кипятят 1 час, выделяют 230 *мг* 3-метокси-Δ^5-холестенола-22 (IV), т. пл. 55—56°, $[\alpha]^{20}D$ —50, 42° (*c* 10,2 *мг* в 1,06 *мл* хлф.). 0,2 *г* **IV** в 6 *мл* пиридина и 430 *мг* *n*-толуолсульфохлорида выдерживают 4 дня при ~ 20°, получают 250 *мг* тозилата 3-метокси-Δ^5-холестенола-22 (V), т. пл. 141°, $[\alpha]^{20}D$ —10° (*c* 12,0 *мг* в 2 *мл* хлф.). 0,230 *г* **V** и 0,5 *г* $LiAlH_4$ в 45 *мл* эфира кипятят 20 час., получают 95 *мг* I, т. пл. 82—83° (из ацетона), $[\alpha]^{20}D$ —45,6° (*c* 14,6 *мг* в 2 *мл* хлф.). 50 *мг* **I**, 5 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 25 *мг* *n*-толуолсульфокислоты нагревают 20 мин. при 100°, выделяют 26 *мг* ацетата холестерина, т. пл. 111,5—113° (из ацетона), $[\alpha]^{20}D$ —46,8° (*c* 12,8 *мг* в 1,28 *мл* хлф.). С. Завьялов

11426. **К вопросу о химии морских продуктов. XLII. 24-метиленхолестерин. Бергманн, Дуса** (Beiträge zur Chemie der Meeresprodukte. XLII. 24-Methylencholesterin. Bergmann Werner, Dusza John P.), Liebigs Ann. Chem., 1957, **603**, № 1—3, 36—43 (нем.)

С целью идентификации стеринов, выделяемых из растений и низших животных, авторы, исходя из 24-кетохолестерина (I), синтезировали 24-метиленхолестерин (II). Последний оказался идентичным халинастерину, которому ранее ошибочно придавалось другое строение. I синтезирован по известной методике (РЖХим, 1956, 50878), т. пл. 136—137°, $[\alpha]^{25}D$ —37,4° (*c* 1,23). Ацетат I (после хроматографирования на Al_2O_3, вымывание C_6H_{14} и C_6H_6) выделен в двух модификациях (**Ia** и **Iб**): т. пл. 126—127° (из сп.) и 115—116° (из сп.), $[\alpha]^{25}D$ —40,2° (*c* 1,17). При повторном плавлении **Iб** переходит в **Ia**. Из р-ра 8,84 *г* **I** в 400 *мл* C_6H_6 и 20 *мл* дигидропирана отгоняют 45 *мл* дистиллата, добавляют 0,5 *г* $C_7H_7SO_3H \cdot H_2O$ в 50 *мл* C_6H_6, отгоняют еще 25 *мл* дистиллата и оставляют на 4 дня. После хроматографирования на 270 *г* Al_2O_3 (вымывание C_6H_{14}) получен эфир 3β-(2′-тетрагидропиранилокси)-Δ^5-холестенона-24 (III), выход 62%, т. пл. 131—132° (из ацетона), $[\alpha]^{26}D$ —30,4° (*c* 1,18). К суспензии 1,62 г трифенилметилфосфонийбромида в 25 *мл* эфира прибавляют 4,8 *мл* 0,95н. р-ра C_4H_9Li, после перемешивания 1 час добавляют р-р 2,2 *г* **III** в эфире, перемешивают 1 час при 20° и 3 часа при 65—70°. После хроматографирования на смеси кизельгура и целита (1 : 1) и вымывания C_6H_6 и C_6H_{14} выделяют 1,33 *г* 3β-(2′-тетрагидропиранилокси)-24-метилен-Δ^5-холестена (IV), т. пл. 127,5—128,2° (из сп.), $[\alpha]^{25}D$ —27,6° (*c* 1,24). При встряхивании 1,1 *г* **IV** в 50 *мл* C_6H_{14} с р-ром HCl (4 капли) в 50 *мл* CH_3OH в течение 1 часа получено 0,51 *г* **II**, т. пл. 145—146° (из сп.), $[\alpha]^{28}D$ —42,2° (*c* 1,25); ацетат, т. пл. 134,5—135° (из CH_3OH), $[\alpha]^{25}D$ —46,7° (*c* 1,15); бензоат, т. пл. 151,5—152°, $[\alpha]^{26}D$ —13,3° (*c* 1,13). При действии на 0,5 *г* ацетата **II** в эфире р-ра 5%-ного Br_2 в CH_3COOH (9 *мл*) в присутствии 0,4 *г* CH_3COONa получен тетрабромид (V) ацетата II, т. пл. 156—158° (из $CH_3COOC_2H_5$), $[\alpha]^{25}D$ —2,3° (*c* 1,28). Дебромирование **V** с Zn в р-ре CH_3COOH и эфира дало исходный ацетат **II**. При взаимодействии р-ра 0,12 *г* **V** в 2 *мл* C_6H_6 и 1 *мл* спирта с 0,1 *г* Na (3 дня, 20°) получен 24,28-дибромид ацетата II, т. пл. 147,5—148° (из CH_3OH). При озонировании ацетата I (0,1 *г*) в лед. CH_3COOH выделен CH_2O, выход 62%. Р-р ацетата 0,317 *г* **II** в 2 *мл* C_6H_6 и 0,185 *г* OsO_4 в 9,2 *мл* C_6H_6 и несколько капель пиридина перемешивают 5 час. и оставляют на 12 час. Затем добавляют р-р 2 *г* Na_2SO_3 в 50%-ном спирте и кипятят 2 часа. После обычной обработки полученный гликоль (0,340 *г*) в р-ре 20 *мл* спирта и 5 *мл* пиридина окисляют 0,25 *г* HJO_4 (18 час., 20°). После ацетилирования продукта р-ции выделяют 0,161 *г* ацетата I, при омылении которого получен I. Природный II (из *Zoanthus proteus*), а также его ацетат не дали депрессии с синтетич. образцами. Приведена кривая ИК-спектров для II и данные ИК-спектров для I—V. Предыдущие сообщения см. РЖХим, 1957, 27023; РЖХимБх, 1957, 24581. И. Зарецкая

11427. **Реакция эргостерина с фенолами. Сообщение III. Реакция с фенолом и гваяколом. Сообщение IV. Новые данные в исследовании структуры эргостеринфенолов. Карбони, Де-Фаци, Сеньини** (Reazione dell'ergosterina con i fenoli. Nota III. Reazione con fenolo e con guaiacolo. Nota IV. Nuovo contributo allo studio della struttura degli ergosterol-fenoli. Carboni Salvatore, De Fazi Remo, Segnini Domenico), Gazz. chim. ital., 1957, 87, № 5, 485—490; 491—498 (итал.)

III. При взаимодействии эргостерина (I) с фенолом (II) и гваяколом (III) образуются продукты присоединения (IV) и (V), аналогичные по своим свойствам эргостерин-*o*-крезолу (см. сообщение II, РЖХим, 1956, 9903). Анизол и вератрол не вступают в р-цию с I. 5 *г* **I** в течение 30 мин. энергично перемешивают с 2,6 *г* **II** и 40 *мл* конц. HCl, затем нагревают 18 час. при 24—26°, получают **IV**, т. пл. 204—205° (из бзл.), диацетат · C_2H_5OH, т. пл. 65—70° (из сп.), диацетат, т. пл. 128—129°, дибензоат, т. пл. 165—166° (из эф.-сп.). В аналогичных условиях (нагревание при 26—28°) I и **III** дают **V**, т. пл. 156—158° (из сп.); диацетат, т. пл. 124—125° (из сп.); дибензоат, т. пл. 175—176° (из сп.). Приведены $\lambda_{макс}$ и $\lambda_{мин}$ в УФ-спектре для **III** и **IV**.

IV. При конденсации эргостерина с фенолом, *o*-крезолом и гваяколом возникает связь между пара-положением фенола и $C_{(5)}$ или $C_{(8)}$ стероида (в-ва I).

В случае *м*- и *п*-крезолов реакционноспособным является орто-положение фенолов и конденсация сопровождается циклизацией с участием фенольного гидроксила и двойной связи $C_{(6)}=C_{(7)}$ стероида (в-ва II). Указанное строение I и II подтверждается следующими данными. 1) образование диацетатов из I и моноацетатов из II, 2) наличие одного спирт. гидроксила у II (по ИК-спектру), 3) гипсохромное смещение $\lambda_{макс}$ в УФ-спектре при переходе от I к диацетатам, 4) идентичность УФ-спектров II и их ацетатов, 5) сравнение M_D I, II, их ацетатов и бензоатов. Дибензоат эргостерин-*о*-крезола, т. пл. 140—142° (из сп.), монобензоат эргостерин-*п*-крезола, т. пл. 199—201° (из сп.). Сообщение II см. РЖХим, 1956, 9903. С. Завьялов

11428. Реакция 7-дегидрохолестерина с *о*-крезолом. Сеньини (Reazione tra 7-deidrocolesterina e *o*-cresolo. Segnini Domenico), Gazz. chim. ital., 1957, 87, № 5, 499—502 (итал.)

При р-ции 7-дегидрохолестерина (I) с *о*-крезолом (II) образуется продукт конденсации (III), аналогичный по своим свойствам эргостерин-*о*-крезолу (РЖХим, 1956, 9903). 3,15 *г* I, 2,4 *г* II и 32 *мл* конц. HCl перемешивают 1 час, выдерживают 18 час. при ~20° получают III, выход 44%, т. пл. 228—229° (из сп.), $[\alpha]^{28}D$ —83° (*с* 0,7; хлф.); диацетат, т. пл. 97—99° (из сп.), $[\alpha]^{28}D$ —62° (*с* 0,3; хлф.); дибензоат, т. пл. 142—143° (из эф.-сп.), $[\alpha]^{28}D$ —18° (*с* 0,4; хлф.). Для III и его производных приведены $\lambda_{макс}$ и $\lambda_{мин}$ в УФ-спектре. С. З.

С. Завьялов

11429. Отечественное сырье как источник стероидов. V. Окислительное расщепление диацетатов 7α- и 7β-оксихолестанолов. Ильи, Мартин-Панисо (Fuentes nacionales de esteroides. V. La degradación oxidante de los diacetatos de 7α- y 7β-hidroxicolestanol. Illy H., Martin Panizo F.), An. Real soc. esp. fís. y quím., 1957, B53, № 5, 381—384 (исп.; рез. англ.)

При окислении смеси (I) диацетатов 7α- и 7β-оксихолестанолов (РЖХим, 1957, 74535) при 90° посредством CrO_3 происходит расщепление с образованием метилизогексилкетона (II) и других продуктов. Окисление при 65° приводит к II, ацетату 7-кетохолестанола (III) и другим продуктам. К 29 *г* I в 700 *мл* CH_3COOH при 90° в течение 3 час. прибавляют 50 *г* CrO_3 в 50 *мл* воды и 200 *мл* CH_3COOH, перемешивают 6 час. при 90°, выливают в воду, продукты окисления извлекают эфиром и обработкой NaOH разделяют на кислую и нейтр. фракции. Из нейтр. фракции после разгонки, разделения посредством 2,4-динитрофенилгидразина и реактива Жирара Т и хроматографии на Al_2O_3 получают II в виде 2,4-динитрофенилгидразона и неидентифицированный 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 126—128° (из эф.). При окислении 117 *г* I при 65° получают после вышеуказанной обработки ~ 2,5 *г* III, 1,9 *г* II, вероятно, 7-оксиэпиандростерон, 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 145—148°, и смесь кетонов и к-т нестероидного строения. Сообщение IV см. РЖХим, 1958, 8108. С. Завьялов

11430. Синтетические эстрогены. Гранди (Artificial estrogens. Grundy Jesse), Chem. Revs, 1957, 57, № 2, 281—416 (англ.)

Обзор. Библ. 566 назв.

11431. О стероидах. XXVI. Хроматография на бумаге нейтральных стероидных веществ. Кучера, Прохазка, Вереш (O steroidech. XXVI. Papírová chromatografie neutrálních steroidních látek. Kučera Jaromír, Procházka Želimír, Vereš Karel), Chem. listy, 1957, 51, № 1, 97—102 (чешск.); Сб. чехосл. хим. работ, 1957, 22, № 4, 1185—1191 (нем.; рез. русск.)

Методика хроматографич. разделения кислых и основных стероидных в-в, описанных в предыдущих сообщениях (см. РЖХим, 1954, 12787; 1955, 31727), оправдала себя также и при хроматографии на бумаге стероидных в-в нейтр. характера. При разделении авторы применяют систему обращенных фаз. В качестве неподвижной фазы пользуются керосином, чистым или же в смеси с петр. эфиром. В качестве подвижной фазы применяют разные водн. спирты. Ввиду того, что подвижная фаза растворима в неподвижной фазе лишь незначительно, примененные системы отличаются большой разделительной способностью. Кроме того, подходящим изменением состава как подвижной, так и неподвижной фазы можно по мере необходимости без перерыва и в широких пределах влиять на значения R_f разделяемых соединений. В работе описано 5 разных систем р-рителей и их применение для разделения 30 стероидных в-в нейтр. характера. Чувствительность обнаружения Δ^5-стероидов при помощи $SbCl_3$ можно усилить прибавлением 10—20%-ного $SOCl_2$ к насыщ. р-ру $SbCl_3$ в $CHCl_3$ (чувствительность 3—5γ). Стероидные 5,6-дибромпроизводные можно хорошо обнаружить $AgNO_3$, освещением и проявлением в нормальном фотографич. проявителе. Обнаружение сильно липофильных в-в (холестан, Δ^5-холестен) авторы проводят при помощи контрастного окрашивания эриохромцианином. Сообщение XXV см. РЖХим, 1957, 44672. Antonín Ber

11432. О стероидах. XXVIII. Синтез аналогов прогестерона и дезоксикортикостерона с боковой цепью в положении 16. Файкош, Шорм (O steroidech. XXVIII. Synthesa analog progesteronu a desoxykortikosteronu s pobočným řetězcem v poloze 16. Fajkoš Jan, Šorm František), Chem. listy, 1957, 51, № 3, 579—591 (чешск.)

В качестве аналогов прогестерона и дезоксикортикостерона с боковой цепью в положении 16 синтезированы следующие в-ва: действием CH_3MgBr на 3β-ацетокси-16-цианоандростадиен-5, 16 (I) получен 3β-окси-16-ацетиландростадиен-5,16 (II), который селективно гидрируется до 3β-окси-16β-ацетиландростена-5 (III), легко изомеризующегося в 16α-производное (IV). III и IV после ацетилирования гидрируются в известные 16α-ацетил-(V) и 16β-ацетил-3β-ацетоксиандростаны (VI). III и IV окисляются в 3-кето-16α-ацетиландростен-4 (VII), также из II получен 3-кето-16-ацетиландростадиен-4,16 (VIII). Тем же рядом р-ций из 3β-ацетокси-16-цианоандростадиена-5,15 (IX) получены 3β-окси-16-ацетиландростадиен-5,15 (X), 3-кето-16-ацетиландростадиен-4,15 (XI) и 3β-ацетокси-16β-ацетиландростен-5 (XII). Из 3-кето-16α-карбоксиандростена-4 (XIII), полученного окислением 3β-окси-16α карбоксиандростена-5 (XIV), через хлорангидрид (XV) и диазокетон (XVI) получен 3-кето-16α-ацетоксиацетиландростен-4 (XVII). Так же из 3β-окси-16β-карбоксиандростена-5 (XVIII) получен 3-кето-16β-ацетоксиацетиландростен-4 (XIX). Из 3β-ацетокси-17-цианоандростадиена-5,16 (XX) получен 3-этилендиоксипрегнадиен-5,16 (XXI). После 5-часового кипячения смесь 3,25 *г* I, 25 *мл* анизола и CH_3MgBr (из 3,85 *г* Mg в 150 *мл* эфира) разлагают 160 *мл* 50%-ной CH_3COOH, из сухого остатка после отгонки летучих с водяным паром реактивом Жирара Т выделяют 60% II, т. пл. 181—182° (из CH_3OH), т. субл. 180°/0,1 *мм*, $[\alpha]D^{20}$ —132 ± 2° (*с* 2,38, все в хлф.). Ацетилированием II $(CH_3CO)_2O$ в C_5H_5N получен 3β-ацетокси-16-ацетиландростадиен-5,16 (XXII), выход 80%, т. пл. 200—201° (из CH_3OH), $[\alpha]D^{20}$ —130 ± 2° (*с* 2,32). От смеси 500 *мг* II, 25 *мл* толуола, 8 *мл* циклогексанона и 300 *мг* (*изо*-$C_3H_7O)_3Al$ за 45 мин. отгоняют 15 *мл* жидкости, перегоняют с водяным паром и смесью эфира с $CHCl_3$, из остатка, подкисленного HCl к-той, извлекают 37% VIII, т. пл. 199—200° (из ацетона), $[\alpha]D^{20}$ —8 ± 1° (*с* 2,45). При гидрировании 0,25 *г* II на $Pd/CaCO_3$ в 10 *мл* C_5H_5N и 0,3 *мл* пиперидина в

лучают 54% III, т. пл. 156—157° (из CH_3OH), $[\alpha]D^{20}$ $-72 \pm 1°$ (*с* 2,3). Ацетилирование III приводит к 3β-ацетокси-16β-ацетиландростену-5 (XXIII), выход 88%, т. пл. 119—120° (из CH_3OH), $[\alpha]D^{20}$ $-105 \pm 1°$ (*с* 3,15), он же получается при гидрировании (как II) 3β-ацетокси-16-ацетиландростадиена-5,16 (XXIV) или 3β-ацетокси-16-ацетиландростадиена-5,15 (XXV). При кипячении 2 часа 180 *мг* III с 5 *мл* CH_3OH и 50 *мг* NaOH в 1 *мл* воды получают 47% IV, т. пл. 120—121° (из бзн. (т. кип. 100—105°) и CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ $-40 \pm 1°$ (*с* 2,32). IV получен так же омылением XXIII или 3β-ацетокси-16α-ацетиландростена-5 (XXVI), который с выходом 60% получается при ацетилировании (как II в XXII) IV, т. пл. 179—180° (из CH_3OH), $[\alpha]D^{20}$ $-58 \pm 1°$ (*с* 2,43); он же с выходом 75% получен при 18-часовом стоянии 60 *мг* XII с 0,1 *г* 40%-ной HBr-к-ты в 4 *мл* CH_3COOH. Гидрированием XXIII на $Pd/CaCO_3$ в диоксане получают 45% VI, т. пл. 95° (из CH_3OH), $[\alpha]D^{20}$ $-38 \pm 1°$ (*с* 2,43); так же из XXVI получен V с выходом 55%, т. пл. 175—176° (из CH_3OH), $[\alpha]D^{20}$ $+7{,}5 \pm 1°$ (*с* 2,03). При окислении IV (как II в VIII) получают 72% VII, т. пл. 169—170° (из бзн.), $[\alpha]D^{20}$ $+58 \pm 1°$ (*с* 1,71). Так же VII получен из III. Из 500 *мг* IX и CH_3MgBr (0,6 *г* Mg) получен с выходом 40% X (как II из I), т. пл. 171—172° (из бзн., CH_3OH-бзн., эф.), $[\alpha]D^{20}$ $-166 \pm 1°$ (*с* 2,32), который при ацетилировании (как II в XXII) дает XXV с выходом 75%, т. пл. 187—188° (из CH_3OH), $[\alpha]D^{20}$ $-164 \pm 2°$ (*с* 1,9). Окислением X (как II в VIII) получают 71% XI, т. пл. 149—150° (из бзн.-CH_3OH), $[\alpha]D^{20}$ $-11 \pm 1°$ (*с* 1,85). После 18-часового стояния смесь 0,8 *г* XIV, 0,4 *г* Br, 0,4 *г* CrO_3 в 34 *мл* CH_3COOH с небольшим кол-вом воды выливают в 180 *мл* воды и осадок 75 мин. перемешивают при 65° с 5 *г* Zn в 100 *мл* воды и 20 *мл* CH_3COOH, фильтрат упаривают, эфиром извлекают 65% XIII, т. пл. 206—209° (из диоксана), $[\alpha]D^{20}$ $+82 \pm 1°$ (*с* 2,58; в сп.). Так же XVIII окислен в 3-кето-16β-карбоксиандростен-4-(XXVII) с выходом 70%, после сублимации (200°/0,1 *мм*) т. пл. 266—268°, $[\alpha]D^{20}$ $+61 \pm 1°$ (*с* 1,77; сп.). При 15-минутном взбалтывании 0,3 *г* XIII с 1,2 *мл* оксалилхлорида и 12 *мл* C_6H_6 и упаривании в вакууме получают 360 *мг* XV, который в 6 *мл* C_6H_6 при —10—0° сливают с р-ром CH_2N_2 (из 5 *г* нитрозометилмочевины), через 1 час фильтрат упаривают и полученный XVI (340 *мг*) нагревают (1 час, 90°) с 1,5 *мл* 5%-ного р-ра CH_3COONa в CH_3COOH, упаривают, эфиром извлекают масло, из которого хроматографией на Al_2O_3 выделяют 14% XVII (вымыт петр. эф.: бзл.-1 : 2), т. пл. 197—199° (из эф.), $[\alpha]D^{20}$ $+52 \pm 1°$ (*с* 1,67). Так же (как XIII в XVII) XXVII переведен в XIX, выход 35,6%, т. пл. 194—195° (из ацетона), $[\alpha]D^{20}$ $+36 \pm 1°$ (*с* 2,65). При 1,5-часовом кипячении 1 *г* XX с 0,3 *г* K_2CO_3 в 50 *мл* CH_3OH и 10 *мл* воды получают 83% 3β-окси-17-цианоандростадиена-5,16, т. пл. 170—171° (из CH_3OH), $[\alpha]D^{20}$ $-66 \pm 1°$ (*с* 3,18), который окислен (как II в VIII) в 3-кето-17-цианоандростадиен-4,16 (XXVIII), выход 68%, т. пл. 156—158° (из сп.), $[\alpha]D^{20}$ $+168 \pm 2°$ (*с* 2,08). При 20-часовом кипячении 325 *мг* XXVIII с 2 *мл* этиленгликоля, 15 *мг* *п*-толуолсульфокислоты и 10 *мл* C_6H_6 (с удалением воды) получают 76% 3-этилендиокси-17-цианоандростадиена-5,16, т. пл. 217—219° (из сп.), $[\alpha]D^{20}$ $-45 \pm 1°$ (*с* 2,45), который (как I в II, разложение р-ром NH_4Cl) переводят в XXI, очищ. хроматографией на Al_2O_3, выход 27%, т. пл. 236—239° (из бзн). Обсуждены УФ-спектры I, V—IX, XI, XIII, XX, XXIII—XXVII, 3β-ацетокси-2-кетопрегнена-5; 3β-ацетокси-20-кетопрегнадиена-5,16; 3,20-дикетопрегнадиена-4,16. Приведены мол. вращения полученных в-в. Сообщение XXVII см. РЖХим, 1957, 44673.

А. Emr

11433. **Синтез D-альдостерона. Питре** (Sintesi del D-aldosterone. Pitre D.), Farmaco Ed. scient., 1956, 11, № 5, 489—491 (итал.)

Краткое изложение работы (РЖХим, 1957, 71753), по синтезу D-альдостерона с использованием стереоспецифич. окисления D-формы лактона DL-Δ^4-3,20-дикето-11β-оксипрегненкарбоновой-18 к-ты посредством *Ophiobolus herpotrichus*, которое приводит к лактону D-Δ^4-3,20-дикето-11β,21-диоксипрегненкарбоновой-18 к-ты.

Л. Яновская

11434. **О строении рускогенина. Лапен** (Sur la constitution de la ruscogénine. Lapin Henri), C. r. Acad. sci., 1957, 244, № 25, 3065—3067 (франц.)

При расщеплении рускогенина (I) получен Δ^5-прегнендиол-1β,3β-он-20 (II), т. пл. 186—188°, α*D* +34°, который образует диацетат, т. пл. 160—162°, α*D* +54°, и превращается при окислении по Оппенауэру в известный Δ^1-прогестерон (III), т. пл. 150—151°, α*D*+ +131°; величины ИК- и УФ-спектров III соответствуют литературным данным. Проба смешения III с 19 норпрогестероном показывает депрессию на 25°. Окисление II хромовой к-той в различных условиях приводит или к ненасыщ. дикетоспирту (IV), т. пл. 198—200°, α*D* +106°, образующему моноацетат, т. пл. 154°, α*D* +73,5°, и дающему осадок с дигитонином, или к трикетону, т. пл. 168—175°, α*D* +125°, обладающему свойствами β-дикетона. Основываясь на вышеизложенном, а также на величинах мол. вращений, авторы приписывают I структуру Δ^5-22a,25 L-спиростендиола-1β,3β.

М. Бурмистрова

11435. **Стероидные сапонины и сапогенины (Краткий обзор). Сокольская А. М.,** Аптечн. дело, 1957, 6, № 4, 81—83

Обзор. Библ. 34 назв.

11436. **Второе серусодержащее вещество из млечного сока *Calotropis procera*. Хессе, Леттенбауэр** (Ein zweiter Schwefel-haltiger Stoff aus dem Milchsaft von Calotropis procera. Hesse G., Lettenbauer G.), Angew. Chem., 1957, 69, № 11, 392 (нем.)

Млечный сок *Calotropis procera* содержит 2,4% смеси сердечных ядов, из которой выделяют 0,8% S-содержащего в-ва ушарина (I). Хроматографированием на бумаге и на Al_2O_3 (активность IV) показано, что неочищ. I содержит 14% примесей, из которых удалось выделить другой S-содержащий продукт форушарин (II), $C_{33}H_{47}O_9NS$, т. пл. 165°, $[\alpha]^{19}D$ $-80{,}5 \pm 3{,}5°$ (в сп.), очищ. с помощью реактива Жирара. Сера связана в II значительно прочнее, чем в I. На основании УФ-спектра (приведены данные) сделан вывод, что II содержит бутенолидный цикл и альдегидную группу у $C_{(10)}$.

Г. Сегаль

11437. **Исследования строения веществ, входящих в состав розеотрицина, и строения других природных веществ, проведенные Наканиси.** — (中西香爾ロゼオスライスライシン構成成分およびその他 の天 然物の構造決定. 化學と工業, Kagaku to korë, Chem. and Chem. Ind., 1956, 9, № 5, 196—197 (японск.)

Краткий обзор работ Наканиси, удостоенных «Премии прогресса», по установлению строения природных соединений: розеонина и актиномицина. Библ. 16 назв.

Л. Яновская

11438. **Превращение стероидных алкалоидов томатидина и соласодина в дигидросапогенины. Сато, Лейтем** (Conversion of steroidal alkaloids, tomatidine and solasodine into dihydrosapogenins. Sato Yoshio, Latham H. George, Jr), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 8, 981—983 (англ.)

1,07 *г* O,N-диацетил-22,N-дигидротоматидина растворяют в 15 *мл* CCl_4, охлаждают до 0°, обрабатывают 15 *мл* 1,5 *M* р-ра N_2O_4 в CCl_4 (0°), содержащим 1,5 *г* безводн. CH_3COONa (добавленного при —60°). Массу выдерживают 15 мин. при 0°, 20 мин. при 20°, выделяют 1,1 *г* нитрозопроизводного, которое деаминируют

по методу Уайта (РЖХим, 1956, 61441, 61442, 74790) кипячением в 60 *мл* гептана 16 час. Выделенное масло хроматографируют на нейтр. Al_2O_3 и получают 520 *мг* масла после вымывания C_6H_6-эфиром (1 : 1) и 273 *мг* масла вымыванием 0,5%-ным CH_3OH в эфире (эта некристаллизующаяся фракция при хроматографировании с вымыванием 0,25%-ным CH_3OH в эфире дает малое кол-во в-ва, т. пл. 68—80°, ИК-спектр которого походит на спектр 16,22-эпоксихолестен-25-ола-3β). После гидролиза бензол-эфирной фракции (20 *мл* 5%-ного КОН в CH_3OH, 1 час) и вторичного хроматографирования (вымывание 0,5%-ным CH_3OH в эфире) получают 155 *мг* дигидронеотигогенина (I), т. пл. 170—173° (из ацетона-гексана); дибензоат (по-видимому, + $^1/_2CH_3OH$), т. пл. 114—116,5° (из эф.-CH_3OH). Аналогично из 320 *мг* O,N-диацетил-5,6,22,N-тетрагидросоласодина получают 310 *мг* неочищ. N-ацетил-N-нитрозо-5,6,22,N-тетрагидросоласодинацетата с ИК-спектром, сходным со спектром соответствующего производного томатидина (здесь холестенол не получен). Также из неочищ. нитрозопроизводного соласодина (295 *мг*) получают дигидротигогенин (II), т. пл. 168—170,5° (из ацетона); дибензоат, т. пл. 112—114,5° (из эф.-CH_3OH). Из 200 *мг* N-ацетил-22,N-дигидротоматидина получают в-во, т. пл. 104—108° (по-видимому, 3-нитрит). Из него как обычно получают I, выход 30 *мг*, т. пл. 164—167°. Аналогично получают II из N-ацетил-5,6,22,N-тетрагидросоласодина.

В. Быховский

11439. Методы разделения DL-эфедрина и DL-метилэфедрина. Ленард (Eljárás DL-efedr n és DL-metilefedrin elválasztására. Lénárd Kató), Magyar kém. folyóirat, 1956, 62, № 6, 189—190 (венг.; рез. нем.)

Методы основаны на том, что из смеси эфедрина (I) и метилэфедрина (II) только I образует оксазолидиновое производное (ОП). Первый метод основан на разнице в т-рах кипения оксазолидина (III) и II. Из 140 *г* смеси хлоргидратов I и II выделили основания, смесь расплавили на водяной бане и при 50—60° прибавили 100 *г* C_6H_5CHO (IV). Выделившуюся воду удалили в атмосфере N_2 при нагревании на водяной бане вначале при 80—90 *мм* рт. ст., а затем при 30 *мм* рт. ст. Избыток III отделили на масляной бане при 160° в атмосфере N_2 при 1—2 *мм* рт. ст. (кол-во III 48,3 *г*). Т-ру масляной бани медленно повышали до 200°. После отбора фракции 110—120°/1—3 *мм*, состоящей из чистого II (64 *г*), перегонка прекратилась. ОП перегоняется с разложением при значительно более высокой т-ре. Оставшиеся 120 *г* 3,4-диметил-2,5-дифенилоксазолидина растворили в 60 *мл* C_6H_6, фильтрованием отделили смолистую часть (0,4—0,5 *г*), перемешали с 250 *мл* 2,5 н. HCl 15 мин. и разделили на 2 слоя — бензольный (темно-зеленого цвета) и водн. (желтого цвета). Водн. слой экстрагировали 4 раза по 10 *мл* C_6H_6, очистили костным углем и выпарили на водяной бане под вакуумом до начала кристаллизации. Кристаллы высушили при 50—60°. Продукт — чистый хлоргидрат I. Выход 68 *г*. При втором методе разделения к р-ру III и II в C_6H_6 прибавляли 500 *мл* 10%-ной CH_3COOH 15 мин. Разделив два слоя, бензольный слой вновь экстрагировали 100 *мл* 10%-ной CH_3COOH. Водно-уксуснокислые р-ры содержат ацетат II, а бензольный слой — ОП I. Бензольный р-р III экстрагировали сначала 200 *мл*, а затем 50 *мл* 2,5 н. HCl. Полученные солянокислые р-ры встряхивали со 100 *мл* C_6H_6 для удаления следов IV. Выделение I из водн. р-ра проводилось, как указано выше. Для выделения II из водн. р-ра ацетата II к р-ру прилили C_6H_6 и прибавлением NaOH II перевели в бензольный слой. II кристаллизуется после отгонки C_6H_6.

А. Хаусманн

11440. Строение ахирантина. Басу (The chemical constitution of achyranthine. Basu N. K.), J. and Proc. Instn Chemists (India), 1957, 29, № 2, 73—76 (англ.)

В *Achyranthes aspera* Linn. содержится водорастворимый алкалоид ахирантин (I), $C_6H_{11}O_2N \cdot H_2O$, т. пл. 292—293°, $[\alpha]^{25}D$ —6,5° (вода); йодгидрат, т. пл. 204—205°. При нагревании с натронной известью I разлагается с образованием метилпирролидина, а с Zn-

$\cdot H_2O$ I R=H; R'=CH₃ → I R=H; R'=CH_3; II R=R'=CH_3

пылью — пиррола (проба с сосновой лучинкой). Это, а также определение функциональных групп, дает основание предложить ф-лу I. При кипячении I с CH_3J в абс. CH_3OH получен йодид метилахирантина, т. пл. 267°; при обработке Ag_2O из I получен (II), т. пл. 238°.

Л. Шаховский

11441. Алкалоиды *Fritillaria*. V. Дегидрогенизация сипеимина и связь между сипеимином, пеимином и пеимининoм. VI. Окисление и восстановление сипеимина. Чжу Цзы-цин, Лу Жэнь-юн, Хуан Вэнь-Куй. **VII. Дегидрирование сипеимина селеном и родство между алкалоидами *Fritillaria* и *Veratrum*. VIII. Изучение сипеимина (V). Щелочное сплавление, обработка кислотой и щелочью.** Чжу Цзы-цин, Лу Жэнь-юн. **IX. Выделение нескольких новых алкалоидов из продажной *Fritillaria* sp.— «*Szechuan pei-mu*».** Лу Жэнь-юн, Чжу Цзы-цин (貝母植物鹼研究 V.西貝素的脫氫及其與貝母素甲.乙的關係. VI.西貝素的氧化及還原. 朱子清,陸仁榮,黃文魁. VII.西貝素的硒脫氫及其與藜蘆植物鹼的關係. VIII.鹼熔及酸鹼處理.朱子清,陸仁榮. IX. 幾種川貝母中的新植物鹼. 陸仁榮, 朱子清), 化學學報, Хуасюэ сюэбао; Acta chim. sinica, 1955, 21, № 4, 407—411; 1956, 22, № 3, 205—209; 210—214; № 5, 356—360; 361—366 (кит.; рез. англ.)

V. При перегонке с Zn-пылью и при селеновой дегидрогенизации сипеимина (I) получают те же самые продукты, которые были получены из пеимина (II): в щел. фракции найден 2,5-лутидин, а в нейтр. два углеводорода $C_{18}H_{14}$ (III) и $C_{20}H_{18}$ или $C_{22}H_{20}$. Синтезом доказано, что III является 8-метил-1,2-бензфлуореном, полученным ранее при расщеплении нейтр. продуктов. Возможно, что I и II имеют одинаковый углеродный скелет и принадлежат к группе видоизмененных стероидных алкалоидов. Эмпирич. ф-лы, функциональные группы и УФ-спектры I и II идентичны. По-видимому, вся разница в строении I и II сводится лишь к различию их конфигурации.

VI. При окислении I ($C_{27}H_{43}O_3N$) хромовой к-той образуется дикетон сипеимон $C_{27}H_{41}O_3N$ (IV), т. пл. 226—228° (разл.), $[\alpha]^{30}D$ —31,7° (абс. сп.), $[\alpha]^{31}D$ —18,0° (хлф.). IV образует тиоцианат $C_{27}H_{41}O_3N \cdot HCNS \cdot 2H_2O$, т. пл. 176—179° (разл.), и диоксим, т. пл. 270—272° (разл.). Следовательно, I содержит вторичную OH-группу. При восстановлении I в *н*-C_4H_9OH или по методу Меервейна — Пондорфа — Верле образуется соответствующий спирт сипеимол $C_{27}H_{45}O_3N \cdot {}^1/_3H_2O$ (V), т. пл. 236—237°, $[\alpha]D$ +11,9° (абс. сп.), $[\alpha]D$ +25,3° (хлф.). V образует йодметилат $C_{27}H_{45}O_3N \cdot CH_3J$, т. пл. 262° (разл.). Этот же спирт получают при восстановлении IV Na в C_4H_9OH. При восстановлении I по методу Хуан-Минлона получают дезоксосипеимин $C_{27}H_{45}O_2N$, (VI), т. пл. 224°, $[\alpha]D$ +16,6° (абс. сп.). VI образует тиоцианат, т. пл. 235°. При восстановлении IV тем же методом образуется дезоксидезоксосипеимин $C_{27}H_{45}ON$, т. пл. 190°.

VII. I при непосредственном дегидрировании Se дает два основных продукта: $C_{26}H_{31}N$ (VII), т. пл. 175°; пикрат, т. пл. 212°, и $C_{26}H_{25}N$ (VIII), т. пл. 228°;

пикрат, т. пл. 224°; йодметилат, т. пл. 276° (разл.); октагидропроизводное $C_{26}H_{33}N$, т. пл. 146°, и кетопроизводное $C_{26}H_{23}ON$, т. пл. 269°. В-во **VIII** идентифицировано с верантридином, полученным ранее (РЖХим, 1955, 52043) из *Veratrum*-алкалоида цевина, по их УФ-спектрам, т-рам плавления и соответствующим производным. Таким образом, установлено, что алкалоиды *Fritillaria* и *Veratrum* являются родственными соединениями. Полученные результаты подтверждают правильность предложенной авторами ф-лы I и уточняют положение CH_3-группы у $C_{(20)}$ в **VII**. **I**, по-видимому, является гексагидропроизводным верантридина.

VIII. Сплавление I с KOH при различных т-рах (260—320°) приводит к сипеимону. Пиролиз I — к новому в-ву. При обработке I смесью конц. HCl (к-ты) с лед. CH_3COOH получен хлорсипеимин $C_{27}H_{42}O_2NCl$ (IX), т. пл. 206° (разл.), $[\alpha]^{17}D$ —19,37° (хлф.). IX не ацетилируется и не изменяется при кипячения с Zn и лед. CH_3COOH, CH_3COOAg в CH_3OH или при нагревании с 5% KOH. Кипячением с 5% р-ром KOH в спирте **IX** превращен в ангидросипеимин (X) $C_{27}H_{41}O_4N$, т. пл. 170°, $[\alpha]^{16°}D$ +2,45° (хлф.). X не восстанавливается Pd/C, Pt-катализатором или скелетным Ni в спирте при ~20°. При нагревании с конц. р-ром KOH I превращен в изосипеимин, т. пл. 228°, $[\alpha]^{16°}D$ +12,19° (хлф.). УФ-спектр **X** не содержит линий, характерных для карбонильной группы.

IX. Изучались алкалоиды плодов *Fritillaria* sp., называемых в Китае «*pei-mu*». Обследованы алкалоиды пяти разновидностей «*szechuan*» и манчжурской разновидности (*Fritillaria ussuriensis Mcximowicz*). Все выделенные алкалоиды содержат 27 углеродных атомов и относятся, вероятно, к стероидным алкалоидам. Из «*Chin-pei-mu*» выделен шинпеимин $C_{27}H_{43}O_3N$, т. пл. 247—248°, $[\alpha]D$ —21,58° (хлф.), УФ-спектр имеет максимум при 288 *м*μ, тиоцианат, т. пл. 229—231°, хлораурат, т. пл. 156—158°; ацетильное производное, т. пл. 178°. Из «*Bei-lu-pei-mu*» выделен беилупеимин $C_{27}H_{43}O_3N$, т. пл. 155—157°, $[\alpha]D$ —53,23° (сп.), УФ-спектр имеет максимум при 289—290 *м*μ, тиоцианат, т. пл. 172—174°; хлораурат, т. пл. 160° (разл.). Из «*Huang-lu-pei-mu*» выделен алкалоид с т. пл. 258—260°, вероятно, идентичный фритиминину; тиоцианат, т. пл. 163°. Из «*Bei-son-pei-mu*» получен сонпеимин $C_{27}H_{43}O_4N$, т. пл. 256—258°, УФ-спектр имеет максимум при 288 *м*μ; тиоцианат, т. пл. 253—256°. Из «*Huang-son-pei-mu*» выделен алкалоид $C_{27}H_{45}O_3N$, т. пл. 256°; из *F. ussuriensis Maxim.*— алкалоид с т. пл. 219°, вероятно, идентичный II; хлоргидрат, т. пл. 295° (разл.). Сообщение IV см. РЖХим, 1956, 58165.

Резюме авторов

11442. **Вещества безвременника и их производные. XLVII. Выделение и идентификация веществ из некоторых растений, родственных безвременнику. Шантавый, Зайчек, Немечкова** (Látky ocúnu a jejich derivaty.— XLVII. Isolace a identifikace látek z některých rostlin příbuzných ocúnu. Šantavý František, Zajíček D. V., Němečková Alice), Chem. listy, 1957, **51**, № 3, 597—602 (чешск.)

Семена *Colchicum Hierosolymitanum* Feinb не содержат ни колхицина (I), ни другого нейтр. или фенольного в-ва с трополоновым кольцом. Однако они содержат значительное кол-во в-ва F (II) (демеколцин, колхамин) и в-во S. Из нейтр. фенольного хлороформенного экстракта клубней был выделен I и по всей вероятности тоже лумиколхицин. При помощи хроматографии на бумаге (бумага ватман № 4, стационарная фаза формамид, подвижная фаза C_6H_6-$CHCl_3$-формамид, 7 : 3 : 1) было обнаружено в-во C (III). При помощи хроматографии на бумаге в экстрактах клубней *Colchicum crociflorum* Schott et Kotschy и *Merendera attica* Boiss et Sprun установлено наличие I и III. В *Merendera attica* было доказано присутствие также II. Наличие I было также обнаружено в семенах *Merendera trigina* Stapf. Сообщение XLVI см. РЖХим, РЖХимБх, 1958, 4707.

L. Novotný

11443. **Алкалоиды спорыньи. VII. Конденсация метилового эфира *d*-лизергиновой кислоты с (+)-2-аминобутанолом-(1). Семонский, Черный, Зикан** (Námelové alkaloidy. VII. Kondensace methylesteru kyseliny *d*-lysergové s (+)-2-aminobutanolem-(1). Semonský Miroslav, Černý Antonín, Zikán Viktor), Chem. listy, 1957, **51**, № 1, 123—126 (чешск.); Сб. чехосл. хим. работ, 1957, **22**, № 3, 1014—1018 (нем.; рез. русск.)

В противоположность литературным данным удалось синтезировать метилэргобазин [(+)-бутаноламид 2*d*-лизергиновой к-ты] (I) и метилэргобазинин [(+)-бутаноламид 2*d*-изолизергиновой к-ты] (II) в смеси с (+)-бутанол-1-амидами 2*l*-лизергиновой (III) и *l*-изолизергиновой к-т (IV) путем прямой конденсации (+)-2-аминобутанола-1 с метиловым эфиром *d*-лизергиновой к-ты. Конденсацию осуществляли нагреванием в запаянной трубке (3 часа, 135—140°) в темноте в N_2. Отношение I : II : III : IV составляло приблизительно 15 : 35 : 15 : 35. Смесь разделяли хроматографич. путем на Al_2O_3 при помощи $CHCl_3$ (IV, затем II) и $CHCl_3$, содержащего 2 и 5% спирта (I и III). Из хлороформенной фракции осаждали в CH_3OH кислый дибензоил-L-тартрат II, т. пл. 215—217° (разл.; из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ +95° (*c* 0,56, 90%-ный CH_3OH). Из маточного р-ра выделили дибензоил-L-тартрат IV, с 1 молем ацетона, т. пл. 165—166° (разл.; из CH_3OH-ацетона), $[\alpha]^{20}D$ —222° (*c* 0,5; CH_3OH), который при 100° и 0,2 *мм* теряет ацетон, $[\alpha]^{20}D$ —240° (*c* 0,46; CH_3OH). Хлороформенно-этанольную фракцию подвергали новому хроматографированию и кристаллизацией обогащенных фракций из $CHCl_3$ и затем из C_6H_6 получили I, т. пл. 172—173° (разл.) $[\alpha]^{20}D$ —44° (*c* 0,425; пиридин), который, по данным хроматографии на бумаге, содержит ~ 1% III. Из последних фракций после второго хроматографирования выделили кристаллизацией кислого оксалата III, который, однако, содержал еще ~ 25% I. Из средних фракций второго хроматографирования после растворения в $CHCl_3$ получили мол. соединение I + III, т. пл. 212—213° (разл.; из бзл.), $[\alpha]^{20}D$ —20° ±2° (*c* 0,4; пиридин), тождественное с препаратом, полученным эпимеризацией смеси II и IV при помощи водно-спирт. KOH. Сообщение VI см. РЖХим, 1957, 44697.

Jan Kovář

11444. **Алкалоиды спорыньи. VIII. Частичный синтез некоторых циклоалкиламидов *d-изо*-лизергиновой и *d*-лизергиновой кислот. Семонский, Зикан, Вотава** (Námelové alkaloidy. VIII. Parciální synthesa některých cykloalkylamidů kyselin *d*-isolysergové a *d*-lysergové. Semonský Miroslav, Zikán Viktor, Votava Zdeněk), Chem. listy, 1957, **51**, № 3, 592—596 (чешск.)

При исследовании соотношений между строением и активностью производных лизергиновой к-ты авторы получили некоторые ее циклоалкиламиды и установили, что тонизирующая матку мидриатич. и антисеротониновая активность некоторых препаратов, особенно с 4- и 5-членным кольцом, ясно превышает активность известного диэтиламида. Смесь циклоалкиламида *d*-лизергиновой к-ты с амидом *d*-изолизергиновой к-ты получают 24-часовым стоянием эфирного р-ра азида *d*-изолизергиновой к-ты (0,01 моля) с соответствующим алкиламином (0,021 моля) отсасыванием выделившейся соли алкиламина, выпа-

риванием и эпимеризацией неочищ. продукта спирт. KOH. Разделяют хроматографией и предварительно очищ. препараты перекристаллизовывают. Получают следующие циклоалкиламиды *d*-лизергиновой к-ты (приведены алкил, т. пл. в °C, р-ритель для кристаллизации, уд. вращение в градусах в C_5H_5N и в скобках конц-ия, т. пл. в °C кислых солей малеиновой к-ты): циклопропил-(I), 199—201, спирт, —11,6, (0,43), 204; циклобутил-(II), 121—122, ацетон-C_6H_6, —16,4 (0,49), 209; циклопентил-(III), 121—122, ацетон-C_6H_6, —27,9, (0,36), 220; циклогексил-(IV), 131—133, ацетон-C_6H_6, —33,3 (0,51), 225; циклогептил-(V), 125—128, ацетон-C_6H_6, —41,4 (0,33), 230. Амиды *d-изо*-лизергиновой к-ты (данные в той же последовательности): *изо*-I, 175—176, эфир-спирт, +470 (0,57); *изо*-II, 202—204, эфир-спирт, +452 (0,56); *изо*-III, 233—235, C_6H_6, +463 (0,48); *изо*-IV, 204—205, C_6H_6-гексан, +449 (0,55); *изо*-V, 185—186, C_6H_6, +439 (0,51).

J. Kovář

11445. Синтезы на основе гармина. Желязков, Бикова, Петкова (Синтези на базата на хармина. Желязков Л., Бикова Н., Петкова Е.), Фармация (Бълг.), 1957, 7, № 1, 29—33 (болг.; рез. русск).

Из гармина (I) впервые синтезированы 9-(N)-бензил-I (II), 9-(N)-диметиламиноэтил-I (III) и 9-(N)-диэтиламиноэтил-I (IV). Суспензию Na-соли I (из 2,1 *г* I и C_2H_5ONa из 0,34 *г* Na и абс. спирта) в сухом ксилоле кипятили с 1,9 *г* бензилхлорида (10—11 час.) или соответственно с 2 *мл* диметиламиноэтилхлорида (10 час.), или с 2 *мл* диэтиламинохлорида (4 часа). Выделены следующие в-ва (перечисляются названия, выход в %, соли, их т. пл. в °C): **II**, 61; хлоргидрат, 252—254 (из CH_3OH); сульфат, 260—265; оксалат, 155—157; салицилат, 170—173; пикрат, 220—222; **III**, 73; хлоргидрат, 287—290 (из сп.); **IV**, 72—76; сульфат, 277—278; оксалат, 219—222°; салицилат, 259—261,5; пикрат, 223—224.

И. Матвеева

11446. Аконитовые алкалоиды. XIV. Гипогнавин. 2. Сакаи. XV. Основания, содержащиеся в японских видах аконита. 8. Отиаи, Окамото, Фудзисава, Сугасава, Сакаи, Сайто, Канэко, Нагаи. XVI. Основания, содержащиеся в японских видах аконита. 9. Отиаи, Окамото, Сакаи, Сайто. XVII. Основания, содержащиеся в японских видах аконита. 10. Основания из ***Aconitum sanyoense*** **Nakai Отиаи, Окамото, Сакаи, Сайто** (Aconitum-Alkaloide. 第14報. Hypognavinに就いて. その2. 坂井進一郎. 第15報. 各地產のトリカブト植物鹽基. その8. 落合英二, 岡本敏彥, 藤澤圭吾, 菅澤勉, 坂井進一郎, 齋藤淳, 金子雅英, 永井右近. 第17報. 各地產のトリカブト植物鹽基. その9. 落合英二, 岡本敏彥, 坂井進一郎, 齋藤淳. 第15報. 各地產のトリカブト植物鹽基. その10. 所謂山陽ブシの鹽基成分. 落合英二, 岡本敏彥, 坂井進一郎, 齋藤淳), 樂學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, 76, № 9, 1054—1058 № 12, 1423—1425, 1436—1438, 1414—1418 (японск.; рез англ.)

XIV. Гипогнавинол дегидрогенизуют с Se. Нейтр. в-ва разделяют на алкилнафталиновую и алкилфенантреновую фракции. Выделены: алкилфенантрен (I) с т. пл. 89—90,5°, идентичный с соединением, образующимся при дегидрогенизации ангидроигнавинола; небольшое кол-во 1,8-диметилфенантрена (II); маслянистый алкилфенантрен, дающий тринитробензолат с т. пл. 173—175° (разл.), последний идентифицирован с в-вом, полученным аналогично из ангидроигнавинола. При хроматографич. очистке получают основание, образующее пикрат с т. пл. 272—275° (разл.) и перхлорат с т. пл. 273—275° (разл.). Установлено, что летучее основное в-во является NH_3, который образует пикрат аммония, т. пл. 285° (разл.). Приведены кривые УФ-спектров I и II.

XV. Изучены алкалоиды аконитовых растений (Отиаи № 3, № 4). Из образца № 3 получен гипогнавин в качестве главного компонента и новое Кадзигамори-основание, $C_{21}H_{21-23}O_4N(OCH_3)_2$ (согласно ИК-спектру эфирной группы нет), т. пл. 107—110°, $[\alpha]^{28}D$ 0 ± 0,5° ($CHCl_3$). В образце № 4 содержится главным образом мезаконитин и небольшое кол-во гипаконитина. Из образца Отиаи № 2 выделен гипогнавин, Кадзигамори-основание и новое Кацуяма-основание-I, $C_{22}H_{27-29}O_3N$, т. пл. 283—285°, $[\alpha]^{28}D$ +90,93° (CH_3OH) (по данным ИК-спектров эфирной группы нет). Из образца Отиаи № 22 выделено новое Кацуяма-основание-II, $C_{29}H_{35}O_6N$, т. пл. 243—245° (разл.) (ИК- и УФ-спектры показывают наличие бензоилокси- и ацетилоксигрупп).

XVI. Установлено, что аконит Отиаи № 25 содержит гипогнавин и Асио- основание-I, $C_{24}H_{37-39}O_5N$, т. пл. 142—145°, $[\alpha]^{28}D$ —5,45°, содержит 3 OCH_3, 1 NCH_3 (или NC_2H_5)-группы. В этом образце также содержится незначительное кол-во основания с т. пл. 294—296° (разл.) и небольшое кол-во оснований: Кадзигамори-основание, Кацуяма-основание-II, Асио-основание-II бромгидрат, т. пл. 333° (разл.), $[\alpha]^{19}D$ +97,60°, $C_{29}H_{33}O_6N \cdot HBr$, по ИК-спектрам установлено содержание групп: C_6H_5COO; CH_3COO— и $>C=CH_2$), Асио-основание-III, $C_{27}H_{31}O_6N \cdot {}^1/_2H_2O$ (его ИК-спектр показывает присутствие OH- и C_6H_5COO-групп), и Ганамияма-основание, т. пл. 246—247°, $[\alpha]^{28}D$ +120,0°, согласно ИК- и УФ-спектрам содержит C_6H_5COO группу.

XVII. Приведены анализы кристаллич. оснований, полученных из аконитовых растений: Отиаи образец № 24, Отиаи № 28, Отиаи № 27, Отиаи № 29. Из полученных результатов следует, что образцы (Отиаи №№ 2, 3, 22, 24, 25, 26, 27) содержат в качестве главного компонента гипогнавин (III), некоторое кол-во водорастворимых оснований и не содержат сильных ядов типа аконитина (IV). Эти образцы являются *Aconitum sanyoense* var. *sanyoense* Nakai. Образец № 29 не содержит ни III, ни IV, ни игнавина (V). Общим с предыдущими образцами является содержание Асио-основания-I в качестве главного компонента и в меньшем кол-ве Кадзигамори-основания. Этот образец является *A. sanyoense* var. *tonense* Nakai. Образец Отиаи № 1 содержит V и мезаконитин, но не содержит III. Этот образец не принадлежит к первому виду. Сообщение XIII см. РЖХим, 1958, 1451.

Резюме авторов

11447. Реакция 3-окси-N-метилморфинана (дроморана) с платинохлористоводородной кислотой. Леви (The reaction of 3-hydroxy-N-methylmorphinan (dromoran) with chloroplatinic acid. Levi Leo), Bull. Narcotics, 1955, 7, № 3-4, 43—59 (англ.)

3-окси-N-метилморфинан (I) реагирует с H_2PtCl_6, образуя кристаллич. хлороплатинат (Ia), $(C_{17}H_{23}NO \cdot H)_2 \cdot (PtCl_6)$. Выхода Ia зависят от pH среды. Р-ция специфична для I и может применяться для микрохим. определения как *dl*-I, так и *d*- и *l*-изомеров (до 1 γ). Получен также бромплатинат I (Iб). Отмечено сильное влияние pH и р-рителя на УФ-спектры I, 3-метокси-N-метилморфинана (II), морфина (III) и кодеина (IV). К р-ру 1,7365 *г* бромгидрата *dl*-I (Iв) в 150 *мл* воды прибавляют р-р H_2PtCl_6 (из 2,50 *г* $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$) в 75 *мл* 1 н. HCl и 75 *мл* спирта, через 12 час. отфильтровывают Ia, выход 98,24%, т. пл. 235—238° (разл.; из 50%-ного водн. ацетона, осаждение спиртом). Аналогично из 0,5209 *г* Iв в 50 *мл* воды и 0,7723 *г* $PtBr_4$ в 50 *мл* 1 н. спирт. HBr получен Iб, выход 96,4%, т. пл. 249—253° (разл.). Приведены кривые УФ-спектров Ia, Iв и I—IV (при различных pH)

и ИК-спектров I, Iа, Iб и Iв. Дан обзор методов синтеза, идентификации и свойств I. Л. Нейман

11448. **Поиски новых лекарств группы производных ксантина. Часть I. 7-(β-окси-γ-алкокси)-пропильные производные теофиллина. Экштейн, Горчица, Коцва, Зейц. Часть II. N-(β-алкокси-γ-ацетоксимеркурипропил)-амиды теофиллин-7-уксусной кислоты. Экштейн, Коцва, Данек** (Poszukiwanie nowych leków y grupie pochodnych ksantyny. Część I. 7-(β-hydroksy-γ-alkoksy)-propylowe pochodne teofiliny. Eckstein Marian, Gorczyca Maria, Kocwa Aleksander, Zejc Alfred Część II. N-(β-Alkoksy-γ-acetoksymerkuripropylo)-amidy kwasu teofilino-7-octowego. Eckstein Marian, Kocwa Aleksander, Danek Adam), Dissert. pharmac. PAN, 1957, 9, № 2, 73—82; 83—87 (польск.; рез. русск., англ.)

I. Синтезированы производные теофиллина (I — производные), замещ. в положении 7 группой $CH_2CHOHCH_2OR$, где $R = CH_3$ (Iа), C_2H_5 (Iб), *н*-C_3H_7 (Iв), *н*-C_4H_9 (Iг), *изо*-C_4H_9 (Iд), *н*-C_5H_{11} (Iе) и *изо*-C_5H_{11} (Iж), обладающие повышенной растворимостью в воде и липидах. К кипящему р-ру 0,05 моля теофиллина в 30—35 *мл* воды добавляют 2 *г* NaOH, а затем по каплям 0,06 моля $ClCH_2CHOHCH_2OR$ (полученного из $ClCH_2CHCH_2O$ и ROH в присутствии H_2SO_4), поддерживая слабое кипение, нагревают еще 2—3 часа, упаривают в вакууме досуха, извлекают абс. спиртом или CH_3OH, получают I [приводятся шифр, выход в % и т. пл. (из абс. сп.) в °C]: Iа, 65, 142—143 (из сп.-хлф.-воды); Iб, 67, 111 (из сп.-воды); Iв, 70,105—107 (из сп.); Iг, 67, 102—103; Iд, 60, 99—100; Iе, 69, 78—80; Iж, 60, 81—83. При окислении всех I ($K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ в воде при 90°) получают 1,3-диметилпарабановую к-ту. Эквимолярные кол-ва I и 3-нитрофталевого ангидрида нагревают 1 час (~100°) с небольшим кол-вом пиридина, подкисляют разб. H_2SO_4, получают кислые 3-нитрофталаты I (свободная COOH-группа в положении 1). Аналогично из I и *n*-$O_2NC_6H_4COCl$ получают *n*-нитробензоаты; далее приводятся I, т. пл. кислого эфира (из абс. сп.) и т. пл. *n*-нитробензоата (из сп.) в °C: Iа, 193,5—194, 166—167; Iб, 122—124, 125—126; Iв, 120—121, 119—121; Iг, 117—118, 113—114,5; Iд, 110—113, —; Iе, 94—96, —; Iж, 91—93, —.

II. Синтезированы соединения общей ф-лы $RCH_2CONHCH_2CH(OR')CH_2HgOCOCH_3$, где R = теофиллин-7, а $R' = CH_3$ (I), C_2H_5 (II) и *н*-C_3H_7 (III). I, II и III, а также $RCH_2CONHCH_2CH{=}CH_2$ (IV, R то же) малотоксичны: $LD_{мин}$ 500, 400, 450 и 750 *мг/кг*, а LD_{50} 625, 633, 750 и 1198 *мг/кг* соответственно; IV является слабым диуретиком; I, II и III обладают мочегонным действием в дозах 0,5—2 *мг/кг*. IV получают из 1 *г* RCH_2COCl в 10 *мл* абс. C_6H_6 и 1 *г* аллиламина, выход 52%, т. пл. 233—235° (из воды) (или из $RCH_2COOC_2H_5$ и аллиламина с выходом 24%). Смесь р-ра 1,38 *г* IV в 70 *мл* абс. CH_3OH и р-ра 1,6 *г* $(CH_3COO)_2Hg$ в 15 *мл* CH_3OH, подкисленного CH_3COOH, кипятят 6 час., отгоняют 50 *мл* CH_3OH, получают I, т. пл. 164—166° (из CH_3OH, размягчается при 148—150°). Аналогично, применяя спирт или C_3H_7OH, получают III и IV, выход и т-ра плавления соответственно: 55,2%, 168—172° (из сп., размягчается при 160°) и 60,6%, 193—195° (разл.; из C_3H_7OH). Т. Амбруш

11449. **Изучение кристаллических производных витамина А. Приготовление β-нафтилуретана витамина А. Агава, Сиоми, Комори** (ビタミンA. β-ナフチルウレタンの製造. 阿河利男，鹽見卓司，小森三郎)，工業化學雜誌, Korё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 9, 1040—1042 (японск.)

При кипячении (30 мин.) синтетич. или природного витамина А (I) в бензольном р-ре с β-нафтилизоцианатом образуется β-нафтилуретан I (II), т. пл. 110—111° (из этилацетата), выход II обусловлен чистотой и конц-ией препаратов I, для препаратов с конц-ией 2370000—3000000 м. е. в 1 *г*, выход II 71,6—79,2%. Присутствие жирных к-т в препарате I резко снижает выход II. II образуется также при кипячении I в бензоле с азидом β-нафталинкарбоновой к-ты, выход 42%. Приведены УФ- и ИК-спектры (кривые) II. Л. Яновская

11450. **Синтезы в ряду каротиноидов. Сообщение 8. Полный синтез криптоксантина и улучшенный синтез зеаксантина. Ислер, Линдлар, Монтавон, Рюэгг, Соси, Целлер** (Synthesen in der Carotinoid-Reihe. 8. Mitteilung. Totalsynthese von Kryptoxanthin und eine weitere Synthese von Zeaxanthin. Isler O., Lindlar H., Montavon M., Rüegg R., Saucy G., Zeller P.), Helv. chim. acta, 1957, 40, № 2, 456—467 (нем.; рез. англ.)

Оптически неактивный криптоксантин (I) синтезирован из ацетокси-β-C_{19}-альдегида (II) и β-C_{21}-ацетиленкарбинола (III). Улучшен синтез зеаксантина (IV) из II по схеме: $C_{19} + C_2 + C_{19}$. Из 130 *г* 4-(2′,6′,6′-триметил-4′-оксоциклогексилиден)-2-метил-1,1-диэтоксибутена-2 при действии $LiAlH_4$ образуется 4-(2′,6′,6′-триметил-4′-оксициклогексилиден)-2-метил-1,1-диэтоксибутен-2 (V), выход 125 *г*, масло, $n^{22}D$ 1,497. Ацетилированием 28 *г* V ($C_5H_5N + (CH_3CO)_2O$) получают 30 *г* его ацетата, который нагреванием (95° 2 часа, ток N_2) с 16 *г* CH_3COONa, 10 *мл* воды и 160 *мл* лед. CH_3COOH омыляют до 4-(2′,6′,6′-триметил-4′-ацетоксициклогексилиден)-2-метилбутен-2-аля-1 (VI), выход 22 *г*, масло, $n^{23}D$ 1,538. Смесь 22 *г* VI, 40 *мл* толуола, 12 *г* $CH_2{=}C(CH_3)OCOCH_3$ и 150 *мг* *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ нагревают 2 часа (110—130°, ток N_2) с отгонкой образующегося ацетона; полученный неочищ. енолацетат (VII) омыляют кипячением (6 час., ток N_2) с 17,4 *г* $NaHCO_3$, 50 *мл* воды и 500 *мл* CH_3OH, продукт ацетилируют, выделяют 18,1 *г* неочищ. ацетокси-β-C_{14}-альдегида, т. е. 4-(2′,6′,6′-триметил-4′-ацетоксициклогексен-1′-ил)-2-метилбутен-2-аля-1 (VIII). Он же получен другим путем: 125 *г* V ацетилируют, затем нагревают с 26 *г* $(CH_3CO)_2O$ и 200 *мл* толуола (6 час., 100—130°, ток N_2) с отгонкой $CH_3COOC_2H_5$, продукт (145 *г*) хроматографируют на Al_2O_3 из петр. эфира, получают 50 *г* 4-(2′,6′,6′-триметил-4′ацетоксициклогексен-1′-ил)-2-метил-1-этоксибутадиена-1,3 (IX), масло. Омылением 40 *г* IX (как ацетата V) с хроматографией на Al_2O_3 (вымывание смесью петр. эф. + эф., 20 : 1) получают 13,7 *г* VIII, т. пл. 39—40° (из петр. эф., —20°); фенилсемикарбазон (ФСК), т. пл. 198,5—199° (из CH_2Cl_2-CH_3OH). Р-р 14,8 *г* VIII в 15 *мл* $HC(OC_2H_5)_3$ обрабатывают р-ром 0,28 *мл* 85%-ной H_3PO_4 + следы *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ в 2,8 *мл* абс. спирта (24 часа, ~ 20°), добавляют 3 *мл* C_5H_5N, выделяют 18,3 *г* неочищ. 4-(2′,6′,6′-триметил-4′-ацетоксициклогексен-1′-ил)-2-метил-1,1-диэтоксибутен-2, масло, $n^{23}D$ 1,4781; его растворяют в 9 *мл* C_6H_6, смешивают с 4 *мл* 10%-ного р-ра $ZnCl_2$ в $CH_3COOC_2H_5$ и 5 *г* $CH_2{=}CHOC_2H_5$ (20 час., ~ 20°), продукт р-ции омыляют (как IX) после хроматографии на Al_2O_3, вымывают смесями петр. эфир-эфир (9 : 1) и петр. эфир (4 : 1), получают 10,8 *г* ацетокси-β-C_{16}-альдегида (X), т. пл. 60—61°; ФСК, т. пл. 189—190° (из $CH_3COOC_2H_5$). Из 9,6 *г* X ацетализированием, конденсацией с $CH_2CH{=}CHOC_2H_5$ и последующим омылением (как X из VIII) получен 8-(2′,6′,6′-триметил-4′-ацетоксициклогексен-1′-ил)-2,6-диметилоктатриен-2,4,6-аль-1, выход 2,9 *г*, т. пл. 95—96° (из петр. эф.); ФСК, т. пл. 192—193° (из $CH_3COOC_2H_5$-CH_3OH). Конденсацией 1 *г* II с Mg-Br-производными (из 2 *г* III) в бензоле (3 часа, 50°) с последующей дегидратацией

продукта р-ции (с р-ром HCl в сп. + эф., 12 час., 0°) и омылением (р-ром KOH в 50%-ном CH_3OH, 24 часа, ток N_2, в темноте) получают 15,15'-дегидро-I, выход 0,8 *г*, т. пл. 161—162,5° (из CH_2Cl_2). При гидрировании его в петр. эфире + хинолин с катализатором Линдлара в темноте образуется 15,15'-*цис*-I, который кипячением в петр. эфире (10 час.) изомеризован полностью в *транс*-I, т. пл. 158—159° (из эф.-CH_3OH). При конденсации 997 *мг* II с $BrMgC{\equiv}CMgBr$ в бензоле (кипячение, 3 часа) образуется 1,18-ди-(2',6',6'-триметил-4'-ацетоксициклогексен-1'-ил)-3,7,12,16-тетраметил-8,11-диоксиоктадекагексаен-2,4,6,12,14,16-ин-9-(XI), который без очистки дегидратируют и омыляют (см. выше), получают 15,15'-дегидро-IV, выход 323 *мг*. После гидрирования природного I в $CH_3COOC_2H_5$ + + лед. CH_3COOH с PtO_2 выделено масло, $[\alpha]^{20}D$ —16,1 ± 1° (*c* 0,96; $CHCl_3$). Приведены кривые и данные УФ-спектров II, VIII, X, их ФСК, 15,15'-дегидро-I, 15,15'-*цис*-I- и *транс*-I, данные УФ-спектров VI, VII, IX, XI и ацетата V и кривые ИК-спектров природного и синтетич. I. Сообщение VII см. РЖХим, 1958, 1454.

Г. Швехгеймер

11451. Получение солей тиамина. II. Получение ароматических сульфонатов тиамина и окситиамина. Окумура, Сакураи (ビタミンB₁塩類の調製について ビタミンB₁およびOXYTHIAMINEの芳香族スルフォン酸塩の調製. 奥村健吾, 櫻井芳人), ビタミン, Битамин, Vitamins, 1956, 10, № 5, 343—346 (японск.; рез. англ.)

Водорастворимые дисульфонаты (ДС) тиамина (I) получают путем обмена анионной группы хлоргидрата хлорида (XX) на анионообменной смоле или добавлением водн. р-ра сульфата I к водн. р-ру ароматич. сульфоната Ba с последующим удалением образовавшегося $BaSO_4$. Менее растворимые в воде ДС I и окситиамина (II) получают добавлением водн. XX I или II к водн. р-ру ароматич. сульфокислоты или ее щел. соли. Менее растворимые в воде моносульфонаты I получают добавлением водн. р-ра мононитрата I к водн. р-ру щел. сульфоната или обработкой $BaCO_3$ р-ра соответствующей ДС I. Получены следующие соли I: ди-*п*-толуолсульфонат, т. пл. 224—224,5° (разл.); ди-*м*-нитробензолсульфонат, т. пл. 211—213° (разл.); ди-D-камфорсульфонат, т. пл. 228—229° (разл.); дибензолсульфонат, т. пл. 228—230° (разл.); дисульфанилат, т. пл. 171° (разл.); ди-β-нафталинсульфонат, т. пл. 244,5° (разл.); ди-*п*-оксиазобензол-*п'*-сульфонат (ди-III), т. пл. 84—87°; моно-III, т. пл. 223—224° (разл.); ди-азобензол-*п*-сульфонат (ди-IV), т. пл. 220° (разл.); моно-IV, т. пл. 149°; ди-*п*-диметилазобензол-*п'*-сульфонат (ди-V), т. пл. 215—216° (разл.); моно-V, т. пл. 173—175° (разл.); ди-*п*-дифениламиноазобензолсульфонат, т. пл. 190—200° (разл.); ди-азобензол-*п*-сульфонат II, т. пл. 209—210°; моно-*п*-диметиламиноазобензол-*п'*-сульфонат II, т. пл. 188—189° (разл.). Сообщение I см. РЖХим, 1957, 69002.

Г. Челпанова

11452. Изучение витамина B_1 и родственных соединений. LXXIX. Синтез гомологов аллитиамина (7). Юруги, Фусими. LXXX. Термич. разложение тиаминов дисульфидного типа. 1. Раздельное определение тиохрома, тиаминтиазолона и тиотиамина. LXXXI. Термическое разложение производных тиамина дисульфидного типа. 2. LXXXII — 3. Влияние добавки серусодержащих соединений. Юруги. LXXXIII, LXXXIV. Строение дигидротиамина и родственных соединений. Хирано, Ивацу, Юруги. LXXXV. Термическое разложение производных тиамина дисульфидного типа. 4. Механизм образования тиотиамина. Юруги. LXXXVI — 5. Термическое разложение производных тиамина дисульфидного типа. Юруги, Фусими (Vitamin B₁, 及び諸關係化合の研究. 第79報. Allithiamine同族體の合成. その7. 萬木庄次郎, 伏見富吉. 第80報. Disulfide型Thiamine誘導吉の熱分解について. その1. Thiochrome, Thiamine-thiazolone およびThiothiamineの分離定量. 第81報. Disulfide型Thiamine誘導體の熱分解について. その2. 第82報. Disulfide型Thiamine誘導體の 熱分解について. その 3含硫化合物の添加の影響. 萬木庄次郎 第83報, 第84報. Dihydrothiamineの構造について. その1. その2. 平■弘, 岩津岳夫, 萬木庄次郎. 第85報. Disulfide型thiamine誘導體の熱分解について. その 4. Thiothiamineの生成機構. 萬木庄次郎. 第86報. Disulfide 型, thiamine 誘導體の熱分解について. その5. 萬富木庄次郎, 伏見吉), 薬學雑誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1957, 77, № 1, 15—18; 19—22; 22—26; 26—30; № 3, 241—244; 244—247; 259—264; 264—270 (японск.; рез. англ.)

LXXIX. Синтезированы гомологи аллитиамина: дисульфидпроизводные тиамина; 2-бензамидоэтилдисульфидтиамин, *бис*-(2-бензамидоэтил)-дисульфидтиамин, т. пл. 132—133°; этоксикарбонилметилдисульфидтиамин; 2-алкоксиэтилдисульфидтиамины (приведены алкил, выход в %, т. пл. в °C (разл.)): CH_3, CH_3, 90, 121—122 (бзн.); CH_3, C_2H_5, 79, 128—129 (этилацетат); C_2H_5, C_2H_5, 62, 101—102 (этилацетат); CH_3, C_6H_5, 96, 122 (бзн.); CH_3, C_6H_5, 51, 116—117 (этилацетат). 2-алкилтиоэтилдисульфидтиамины (приведены алкил, выход в %, т. пл. в °C (разл.)): CH_3, 83, 120 (бзн.); C_2H_5, 59, 117 (бзн.); C_3H_5, 49, 102 (бзн.); C_3H_7, 36, 1[illegible] (бзн.); 3-алкилтиопропилдисульфидтиамины: CH_3, 3[illegible], 113 (бзн., бзл.); C_2H_5, 20, 99 (бзн., бзл.); C_3H_5, 17, 113—114 (бзн., этилацетат); C_3H_7, 32, 113 (бзл., этилацетат). Алкилдисульфидокситиамины: C_2H_5, 6[illegible], 102—103 (бзн., эф.); C_3H_7, 64, 105 (бзн., эф.); C_4H_9, 45, 105—106 (бзн., эф.), и пропилдисульфидокситиамин, т. пл. 208° (разл.).

LXXX. При термич. разложении тиамина дисульфидного типа всегда образуется тиотиамин (I). Разработана методика раздельного определения тиохрома (II), тиаминтиазолона (III) и I при помощи комбинирования распределительной хроматографии на бумаге и измерения оптич. плотности УФ-спектров.

LXXXI. Производные тиаминалкилдисульфида (ТАДС) в р-ции термич. разложения ведут себя аналогично тиаминпропилдисульфиду. Однако тиаминдисульфид (IV) и тиамин-2-оксиэтилдисульфид отличаются от них и образуют в качестве главного продукта р-ции III. Установлено, что образующееся наряду с II флуоресцирующее в-во является витахромом. Самое большое кол-во I образуется при применении в качестве р-рителя этиленгликоля. В жестких условиях кол-во I также возрастает.

LXXXII. При термич. разложении производных ТАДС в изобутаноле добавление диалкилдисульфида (ДАДС), серы или *бис*-(2-оксиэтил)-дисульфида увеличивает кол-во образующегося II, I или III соответственно. При добавлении дибутилдисульфида к IV наблюдалось образование тиаминбутилдисульфида в качестве промежуточного продукта. Поэтому предполагается, что добавление ДАДС вызывает изменение обычного механизма разложения IV в механизм разложения ТАДС, в результате чего образуются другие продукты.

LXXXIII. Известны три изомера дигидротиамина (V): нормальный (VI), *изо*-V (VII), псевдо-V (VIII). Разница между ними еще не выяснена. Авторы сравнивали ИК-спектры VI и VII со спектрами недавно синтезированных 3,3a-диметилпергидрофуро-[2,3-d]-тиазола и 3-(2-метил-4-амино-5-пиримидинилметил)-3a,6a-диметилпергидрофуро-[2,3-d]-тиазола и установили, что перечисленные соединения имеют пергидрофуротиазоловое строение. Строение VI и VII лучше всего можно представить как 3-(2-метил-4-амино-5-пиримидинилметил)-3a-метилпергидрофуро-[2,3-d]-ти

...зол, а не 3-(2-метил-4-амино-5-пиримидинилметил)-4-метил-5-(2-оксиэтил)-4-тиазолин, как предполагалось ранее. Предполагается также, что конденсированные кольца в VI имеют *транс*-, а в VII — *цис*-конфигурацию.

LXXXIV. Изучалось строение **VIII**. При конденсации 2-метил-4-амино-5-аминометилпиримидина, формальдегида и 3-ацетил-3-меркаптопропанола получают VI, но применение меркаптокетонового соединения с гидроксилом, замещ. на другие группы, напр., 3-ацетил-3-меркаптобензоат и метиловый эфир 3-ацетил-3-меркаптопропила приводит к гомологам **VIII**: бензоату **VIII**, т. пл. 147°, и 2,9а-диметил-9-(2-метоксиэтил)-5,9,9а,10-тетрагидро-7Н-пиримидо-[4,5-d]-тиазоло-[3,4-а]-пиримидину, т. пл. 148°. Аналогично, применяя 3-ацетил-3-меркаптобутилацетат, синтезируют 2,9,9а-триметил-9-(2-ацетоксиэтил)-5,9,9а,10-тетрагидро-7Н-пиримидо-[4,5-d]-тиазол-(3,4-*а*)-пиримидин (**IX**), т. пл. 130°. IX превращают в 3-(2-метил-4-амино-5-пиримидинилметил)-3а,6а-диметилпергидрофуро-[2,3-d]-тиазол, т. пл. 161—162°. На основании полученных результатов и данных ИК-спектров предполагают, что **VIII** и все его гомологи содержат скелет пиримидо-[4,5-d]-тиазол-[3,4-а]-пиримидина.

LXXXV. Предлагается механизм образования **I** в процессе пиролиза производных тиамина дисульфидного типа. При замене S в этой р-ции на Se получают селентиамин; **V** с S дает **I** с хорошим выходом.

LXXXVI. Предполагается, что образование **II** в процессе разложения **IV** происходит не через дигидротиохром. ОН-группа, соединенная с этиленовой группой, находящейся в β-положении к N-винилу в симметричных дисульфидных производных (ДСП), и ОН-группа в алкиле, присоединенном к дисульфиду в несимметричных ДСП, играют очень важную роль в образовании II и III, так как наличие ОН-группы ускоряет р-цию разложения в направлении образования III, а отсутствие ОН-группы или замещение водорода на алкильную группу ускоряет р-цию в направлении образования II. Сообщение LXXVIII см. РЖХим, 1958, 1457.

Резюме авторов

11453. **Кристаллическая монопрокаиновая соль пиридоксальфосфата. Уилсон** (A crystalline monoprocaine salt of pyridoxal phosphate. Wilson Andrew N.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 9, 1120—1121 (англ.)

К р-ру 1 *г* фосфатапиридоксамина в 84 *мл* 0, 1 н. H_2SO_4 прибавляют 0,4 *г* MnO_2, нагревают 1 час при 65—75°. Фильтрат хроматографируют на амберлите IR-120 (Н+-форма), вымывают водой, нейтрализуют $Ba(OH)_2$, упаривают в вакууме при т-ре $< 40°$ и выделяют 0,75 *г* пиридоксальфосфата (**I**). К р-ру 100 *мг* **I** в 3 *мл* воды прибавляют 96 *мг* прокаина в 3 *мл* спирта, охлаждают несколько дней и получают прокаиновую соль I (II), выход 60%, т. пл. 150° (разл.; из 50%-ного сп.). II устойчивее Са-соли и может сохраняться 1,5 года, не теряя активности.

А. Каретникова

11454. **Восстановление витамина B_{12}. Бивен, Джонсон** (The reduction of vitamin B_{12}. Beaven G. H., Johnson E. A.), Nature, 1955, **176**, № 4496, 1264—1265 (англ.)

При гидрировании витамина B_{12} с $Pd/BaSO_4$ сначала образуется описанный ранее (РЖХимБх, 1956, 7585) продукт восстановления (I), затем слабо окрашенные и бесцветные в-ва, буреющие на воздухе. В этих бурых продуктах бензимидазол нуклеотида уже не связан координационно с Со-атомом (приведены данные УФ-спектра). При восстановлении B_{12} или B_{12a} Cr-ацетатом при pH 3 образуется лишь бурый I, а при pH 9,5 — серо-зеленый продукт (РЖХимБх, 1956, 11343), по-видимому, более восстановленная форма (II); он получен также из B_{12a} в р-ре KCN при pH 9,5. Очевидно, I не окисляется CN-ионами. Легкость окисления I и II до B_{12} на воздухе указывает, что изменяется лишь валентность Со. Возможно, что число двойных связей в молекуле B_{12} на одну больше, чем принимается. Приведены кривые УФ-спектров B_{12}, I и II.

В. Некрасов

11455. **Химия витамина группы B_{12}. Сообщение IV. Выделение кристаллических продуктов расщепления, не содержащих нуклеотида. Боннетт, Каннон, Джонсон, Тодд** (Chemistry of the vitamin B_{12} group. Part IV. The isolation of crystalline nucleotide-free degradation products. Bonnett R., Cannon J. R., Johnson A. M., Todd Alexander Sir), J. Chem. Soc., 1957, 1148—1158 (англ.)

С помощью ионообменной хроматографии (Дауекс 1 × 2) разделена смесь тетра- (I), пента- (II) и гексакарбоновых (III) к-т, не содержащих нуклеотида, образующихся при щел. гидролизе (100 *мл* воды, 30 *г* NaOH, 1 час, 145—150°) 2 *г* витамина B_{12} (IV). II кристаллизуется в виде динитрила, III в виде динитрила или мононитрила — монохлорида. На основании рентгеноструктурного анализа и хим. свойств III приводится структурная ф-ла для III и для IV. I, II, III и гептакарбоновая к-ты, выделенные (Дауекс 1 × 2) из кислых гидролизатов IV (2 н. HCl, 100°, 2 часа), не получены в кристаллич. виде. Сообщение III см. РЖХимБх, 1956, 20891.

З. Шабарова

11456. **Витамины и антивитамины К. VII. Синтез 3-замещенных производных 4-оксикумарина. Хмелевская, Цесляк, Шпалерская** (Witaminy i antywitaminy K. VII. Synteza 3-podstawionych pochodnych 4-hydroksykumaryny. Chmielewska Irena, Cieślak Jerzy, Szpalerska Krystyna), Roczn. chem., 1956, **30**, № 3, 813—823 (польск.; рез. англ.)

Для изучения связи между хим. строением и антикоагуляционной активностью синтезированы в качестве модельных в-в: 3-(1′-фенилэтил)-4-оксикумарин (I), т. пл. 207—208°, 3-(2′-фенилпропил)-4-оксикумарин (II), т. пл. 159—161°, 3-(2′-фенилбутил)-4-оксикумарин (III), т. пл. 146—148°, 3-(1′-фенилбутил)-4-оксикумарин (IV), т. пл. 194—196°. Т-ра плавления метилового эфира (МЭ) I 107—109°, т-ра плавления МЭ II 112—113°, т-ра плавления МЭ III 109—110°, т-ра плавления МЭ IV 117—118°. Метод синтеза этих соединений основан на циклизации, происходящей вследствие конденсации по Клайзену производных МЭ салициловой к-ты, замещ. в фенольной группе остатком соответствующей фенилжирной к-ты. 3-фенилмасляная и 3-фенилкапроновая к-ты получены из соответствующих 3-окси-3-фенилжирных к-т; 4-фенилвалериановая к-та из 4-метилбутиро-γ-лактона и C_6H_6 при помощи р-ции Фриделя — Крафтса; 4-фенилкапроновая к-та получена действием CH_2N_2 на хлорангидрид 3-фенилвалериановой к-ты. Приведены кривые поглощения в УФ-спектре и значения $\lambda_{макс}$ и $\lambda_{мин}$ для I, II, III и IV. Кумарины I, II, III и IV получены добавлением МЭ *о*-ацилсалициловых к-т к измельченному Na, суспендированному в парафиновом масле при т-ре 240—250° в кол-вах 1,0 моль к-ты на 1,2 моля Na. Т-ру удерживают в течение 90 мин., смесь охлаждают и декантируют парафиновое масло. Остаток растворяют в воде, подкисляют до pH 3,0 HCl (к-той) и экстрагируют эфиром. Салициловую к-ту удаляют путем экстракции насыщ. р-ром $NaHCO_3$. Затем из эфирного р-ра извлекают продукт, экстрагируя 1%-ным р-ром NaOH. Щел. экстракт подкисляют и продукт кристаллизуют из петр. эфира с т. кип. 80—100°. Сообщение VI см. РЖХим, 1955, 9595.

J. Wolf

11457. Витамины и антивитамины К. VIII. Таутомерия 3,3′-метилен-*бис*-(2,4-пирононов). Цесляк, Хмелевская (Witaminy i antywitaminy K. VIII. Tautomeria 3,3′-metyleno-*bis*-(2,4-pironon*ó*w). Cieślak Jerzy, Chmielewska Irena), Roczn. chem., 1956, 30, № 3, 825—838 (польск.; рез. англ.)

Действием диазометана (ДМ) на 3,3′-метилен-*бис*-(6-метил-2,4-пиронон) (I) получен 3,3′-метилен-*бис*-(4-метокси-6-метил-α-пирон) (II), т. пл. 199—201° (из водн. ацетона); из маточного р-ра действием HCl-газа выделен хлоргидрат 3′-(4-окси-6-метил-α-пироно)-метилен-3-(2-метокси-6-метил-γ-пирона), т. пл. 90—95° (разл. с отщеплением CH_3Cl и образованием I). Действием $(C_2H_5)_2NH$ из него получено свободное основание $C_{14}H_{14}O_6$ (III). В метаноловом р-ре NaOH при действии ДМ I дает 3′-(4-метокси-6-метил-α-пироно)-метилен-3-(4-окси-6-метил-α-пирон) (IV), т. пл. 147—149° (из бзл.-петр. эф.). Действием на IV избытка ДМ получен II. Из I при действии р-ра диазоэтана (ДЭ) образуется 3′-(4-этокси-6-метил-α-пироно)-метилен-3-(4-окси-6-метил-α-пирон) (V), т. пл. 138—139° (из водн. ацетона); при действии на V избытка ДЭ получен 3,3′-метилен-*бис*-(4-этокси-6-метил-α-пирон) (VI) с т. пл. 177—179° (из водн. ацетона). Из II и ДЭ, а также из V и ДМ образуется 3-(4-метокси-6-метил-α-пироно)-метилен-3′-(4-этокси-6-метил-α-пирон), т. пл. 145—147° (из водн. ацетона). Различными методами получены эфиры дикумарола (приводится т. пл.): монометиловый, 172—175° (из водн. CH_3OH); моноэтиловый, 172—174° (из водн. CH_3OH); диэтиловый, 183—185° (из водн. сп.); метилэтиловый, 127—128° (из водн. ацетона). Все они имеют α,α′-пироновое строение. Поскольку I при метилировании образует 50% α- и 50% γ-пирона, принимается, что I и его эфиры имеют строение диполей с различным знаком заряда пироновых радикалов. Приведены кривые УФ-спектров III, IV, 4-метокси-6-метил-α-пирона и 2-метокси-6-метил-γ-пирона и данные УФ-спектров II, III и IV. J. Wolf

11458. Аналоги тетрациклина. I. Синтез 1-(2-оксифенил)-3-(2-кетоциклогексил)-пропандиона-1,3 и 1-(2-оксифенил)-3-(2-кетоциклогексил)-3-кетопропена-1. Смиссман, Габбард (Analogs of tetracycline. I. Preparation of 1-(2-hydroxyphenyl)-3-(2-ketocyclohexyl)-propane-1,3-dione and 1-(2-hydroxyphenyl)-3-(2-ketocyclohexyl)-3-keto-1-propene. Smissman Edward E., Gabbard R. Bruce), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 12, 3203—3205 (англ.)

Разработан метод получения в-в, аналогичных тетрациклину по расположению О-атомов. При конденсации кумарина с циклогексаноном в присутствии C_2H_5ONa в толуоле (~20°, 4 часа) с последующим осаждением в виде Cu-комплекса, разлагаемого конц. HCl (к-той), выделен 1-(2-оксифенил)-3-(2-кетоциклогексил)-3-кето-1-пропен-1 (моногидрат), выход 19%, т. пл. 127° (разл.). При аналогичной р-ции с 4-этоксикумарином в ксилоле получен 1-(2-оксифенил)-3-(2-кетоциклогексил)-пропандион-1,3, масло, выход 6%; *бис*-(2,4-динитрофенилгидразон), т. пл. 206—208° (из хлф.-сп.), который под действием 10%-ного р-ра HCl образует 2-2-кетоциклогексил)-флавон (I), выход 80%, т. пл. 102—104° (из водн. CH_3COOH). Кипячением р-ра этиленгликоля и этилового эфира циклогексанон-2-карбоновой к-ты в смеси бензола и диоксана в присутствии *n*-толуолсульфокислоты (18 час., до прекращения отделения воды) синтезирован этиловый эфир 2,2-этилендиоксициклогексанкарбоновой к-ты, выход 60%, т. кип. 259—261°/760 *мм*, 170—174°/14 *мм*, $n^{25}D$ 1,4640. Конденсация его с 2-оксиацетофеноном не удалась. Приведены данные ИК-спектра I. С. Давыдова

11459. Синтез и антибиотическая активность аналогов цитринина и дигидроцитринина. Уоррен, Доэрти, Уоллис (The synthesis and antibiotic activity of analogs of citrinin and dihydrocitrinin. Warren Harold H., Dougherty Gregg, Wallis Everett S.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 14, 3812—3815 (англ.)

Конденсацией 4-(2-окси-1-метилпропил)-3-метил-2,6-диоксибензойной к-ты (I) с ацеталем, C_2H_5CHO, C_6H_5-CHO, $C_6H_5CH_2CHO$ или ацетоном в присутствии $ZnCl_2$ или HCl синтезированы 1-метил-(IIа), 1-этил-(IIб), 1-фенил-(IIв), 1-бензил-(IIг) и 1,1-диметил-(IIд)-6,8-диокси-3,4,5-триметилизохроманкарбоновые-7 к-ты (дигидроцитринины). IIа—в окислены в соответствующие производные цитринина (IIIа—в); IIг бромируется при окислении Br_2 в $CHCl_3$, а при каталитич. дегидрировании — дебензилируется. Дигидроцитринин дегидрируется в токе O_2 над 30%-ным Pd/C в нитробензоле в цитринин (IV) с 50%-ным выходом. IIIа—в антибиотически менее активны, чем IV; IIа—в, д — неактивны, а IIг — умеренно активен. Взвесь 2 *г* I в 16 *мл* C_6H_6, 6 *мл* ацеталя и 1 *г* $ZnCl_2$ оставляют на 2 часа при 20°, р-р промывают разб. HCl, отгоняют р-ритель, остаток растворяют в дибромэтилене, разбавляют петр. эфиром и отделяют IIа, выход 28%, т. пл. 152—153° [из толуола-лигр. (1 : 10)], аналогично получают IIв, выход 23%, т. пл. 168,5—169,5° (разл.; из лигр.-$C_2H_5COCH_3$). В смесь 1 *г* I в 10 *мл* C_6H_6 и 3 *мл* C_2H_5CHO пропускают в течение 30 сек. HCl, оставляют на 2 часа, разбавляют эфиром, продукт извлекают 5%-ным р-ром $NaHCO_3$, который подкисляют и извлекают эфиром IIб, выход 9%, т. пл. 170,6—171,4° (из ацетона). В взвесь 1 *г* I и 0,2 *г* $ZnCl_2$ в 13 *мл* C_6H_6 и $C_6H_5CH_2CHO$ пропускают (15 сек.) HCl, оставляют на 4 часа и выделяют IIг, выход 24%, т. пл. 172,5—173,5° (разл.; из ксилола); аналогично получают IIд, выход 31%, т. пл. 166,5—167,5° (разл.; из циклогексана-CCl_4). К р-ру 0,2 *г* IIа или в в 10 *мл* $CHCl_3$ приливают 3 *мл* 0,5 *M* р-ра Br_2 в $CHCl_3$, через 15 мин. промывают р-ром $NaHSO_3$ и выделяют IIIа, выход 15%, т. пл. 259,2—260° (из абс. сп.), или IIIв, выход 5%, т. пл. 249,5—251,5° (из разб. сп.). Смесь 0,2 *г* IIб, 3 *г* красной HgO, 1 *г* $MgSO_4$ и 10 *мл* C_6H_6 кипятят 45 мин. приливают HCl и выделяют IIIб, выход 5%, т. пл. 139—139,8° (из разб. сп.), вторичный т. пл. 263—267° (разл.). Л. Щукина

11460. Исследования хлорамфеникола. II. Об одном новом техническом синтезе хлорамфеникола. Эрхарт, Зидель, Нам (Untersuchungen über Chloramphenicol. II. Mitteil. Über eine neue technische Synthese des Chloramphenicols. Ehrhart Gustav, Siedel Walter, Nahm Helmut), Chem. Ber., 1957, 90, № 9, 2088—2094 (нем.)

Проведен новый синтез хлорамфеникола D(—)-*трео*-RCH(OH)CH($NHCOCHCl_2$)CH_2OH (I, здесь и далее R = $=C_6H_4NO_2$-*n*) по следующей схеме: DL-*трео*-RCH(OH)-CH(NH_2)COOH (II) → DL-*трео*-RCH(OH)CH(NH_2)$COOCH_3$ (III) → L(+)-*трео*-III. D(+)-винная к-та (IV) → L(+)-*трео*-III → L(+)-*трео*- RCH (OH)CH($NHCOCHCl_2$)$COOCH_3$ (V) → L (+)-*трео*-RCH (OH) CH($NHCOCHCl_2$)$CONHNH_2$ (VI) → L(+)-*трео*-RCH(OH)CH($NHCOCHCl_2$)CON_3 (VII) → I. По этой же схеме без разделения III на оптич. антиподы синтезирован *рац*-I. Приводятся доказательства правильности конфигурации I — VII. 150 *г* II в 500 *мл* CH_3OH насыщают сильной струей сухого HCl, отгоняют CH_3OH, остаток в 500 *мл* CH_3OH вновь насыщают HCl и после отгонки р-рителя получают хлоргидрат III, р-р которого в 800 *мл* воды (30—40°) пропускают через уголь и подщелачивают 25%-ным NH_4OH до pH 9, выход III 79%, т. пл. 126—127°. К смеси 550 *г* $NaHCO_3$ и 1 *л* воды добавляют 425 *г* III и 2 *кг* льда и по каплям (30 мин.) р-р 390 *г* дихлорацетилхлорида в 2,5 *л* CH_2Cl_2, осадок обрабатывают разб. CH_3COOH и получают DL-*трео*-V, выход (с использованием CH_2Cl_2-р-ра

80—81%, т. пл. 152°. К горячему р-ру 108 *г* DL-*трео*-V в 300 *мл* CH_3OH прибавляют сразу 21 *мл* 87%-ного $N_2H_4 \cdot H_2O$ и по охлаждении отделяют DL-*трео*-VI, выход 83%, т. пл. 224° (разл.). К р-ру 320 *г* сухого DL-*трео*-VI в 2 *л* 1 н. H_2SO_4 прибавляют 2 *л* этилацетата и затем (—5°, 40 мин.) р-р 73 *г* $NaNO_2$ в 150 *мл* воды, перемешивают 15 мин., отделяют органич. слой и при —30° прибавляют к нему по каплям р-р 35 *г* 90%-ного $NaBH_4$ в 375 *мл* CH_3OH, через 15 мин. удаляют охлаждение и через 1,5 часа фильтруют. Р-р промывают ($NaHCO_3$, 1 н. H_2SO_4), отгоняют р-ритель, остаток обрабатывают 800 *мл* дихлорэтана при 45° и отделяют DL-*трео*-I, выход 63%, т. пл. 152° (из этилапетата и воды). 227 *г* III и 142 *г* D(+)-винной к-ты в 1500 *мл* абс. CH_3OH кипятят 1,5 часа и при 20° отделяют IV, выход 80%, т. пл. 200° (разл.), $[\alpha]^{22}D$ —3,0±0,4° (200 *мг* в 2 *мл* воды). Из р-ра 375 *г* IV в 4 *л* воды при 10° NH_4OH (pH 9) выделяют L(+)-*трео*-III, выход 92%, т. пл. 152°, $[\alpha]^{20}D + 30,5 \pm 2°$ (100 *мг* в 5 *мл* диоксана). К смеси 114 *г* последнего, 815 *мл* воды, 82 *г* $NaHCO_3$, 650 *г* льда и 650 *мл* CH_2Cl_2 прибавляют по каплям (вибромешалка) сильно охлажд. р-р 98 *г* $Cl_2CHCOCl$ в 400 *мл* CH_2Cl_2 и через 2 часа отделяют V, выход (из CH_2Cl_2-р-ра выделяют 16 *г*) 75%, т. пл. 168°, $[\alpha]^{20,5}D$ +20,2±1° (200 *мг* в 10 *мл* CH_3OH). Из горячего р-ра 259 *г* V в 600 *мл* CH_3OH и 100 *мл* 85%-ного $N_2H_4 \cdot H_2O$ получают VI, выход 93%, т. пл. 210° (разл.), $[\alpha]^{22}D$ +24,5±1° (200 *мг* в 10 *мл* 1 н. HCl). Размешивают 20 мин. 350 *г* VI в 1,5 *л* 40%-ной H_3PO_4, центрифугируют, добавляют 1,5 *л* воды и при +4° по каплям р-р 105 *г* $NaNO_2$ и 100 *г* мочевины в 500 *мл* воды, через 1,5 часа центрифугируют VII, промывают водой до pH 5, растворяют в 2,5 *л* этилацетата и при —10° прибавляют по каплям р-р 47 *г* 90%-ного $NaBH_4$ в 200 *мл* воды (т-ра в конце р-ции $<$+5°), размешивают 1 час и из органич. слоя выделяют I, выход 64%, т. пл. 150°, $[\alpha]^{21}D + 19,8 \pm 1°$ (0,5 *г* в 10 *мл* абс. спирта). Сообщение I см. РЖХим, 1958, 4795. Б. Дубинин

11461. Иодгидрат β-диэтиламиноэтилового эфира пенициллина. Штернберг, Бениш (Iodhidratul esterului β-dietilaminoetilic al penicilinei. Sternberg M., Benis B.), Rev. schim., 1957, 8, № 5, 344 (рум.; рез. русск., франц., нем., англ.)

Описан метод получения β-диэтиламиноэтилового эфира пенициллина, используя как сырье дипенициллат N-N′-дибензилэтилендиамина, проходя через комплексный ангидрид пенициллoвой к-ты, впоследствии обрабатываемый β-диэтиламиноэтиловым спиртом и HJ-к-той. Резюме авторов

11462. Новобиоцин. II. Строение новобиоцина. Шанк, Стаммер, Качка, Уолтон, Спенсер, Вильсон, Рихтер, Холли, Фолкерс (Novobiocin. II. Structure of novobiocine. Schunk Clifford H., Stammer Charles H., Kaczka Edward, Walton Edward, Spencer Claude F., Wilson Andrew N., Richter John W., Holly Frederick W., Folkers Karl), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 8, 1770—1771 (англ.)

Предложена и обоснована полная ф-ла новобиоцина (I). Расщепление I р-ром HCl в CH_3OH дает метил-3-карбамил-4-метилновобиозид $(CH_3)_2CCH(OCH_3)$-CH(OR′)CH(OH)CH(OR)O (II), где R = CH_3, R′ = = $CONH_2$ (IIa), т. пл. 191—192°, который не реагирует с $NaJO_4$. Гидролиз II разб. HCl дает 3-карбамил-4-метилновобиозу II (R = H, R′ = $CONH_2$), которая реагирует с 1 молем $NaJO_4$, что свидетельствует о наличии HO-группы при C-атоме, соседнем с глюкозидным. Образующиеся при щел. гидролизе IIa продукты [NH_3, CO_2 и метил-4-метилновобиозид II (R = CH_3, R′ = H)] указывают на присутствие в IIa уретановой группы, что находится в соответствии с ИК-спектром IIa. С C_2H_5SH и HCl IIa дает меркапталь $(R)_2CHCH(OH)CH(OR')CH(OCH_3)C(OH)(CH_3)_2$ (III, R = SC_2H_5, R′ = $CONH_2$ (IIIa), т. пл. 143—145°. Обработка IIIa скелетным Ni приводит к III [R = H, R′ = $CONH_2$ (IIIб)], т. пл. 117—118°, который не реагирует с $NaJO_4$. При щел. гидролизе IIIб образуется III [(R = R′ = H) (IIIв)], последний, реагируя с 1 молем $NaJO_4$, дает CH_3CHO. При окислении IIIв $NaJO_4$ с последующим окислением продукта р-ции Br_2 получается (—)-α-метокси-β-оксиизовалериановая к-та (N,N′-дибензилэтилендиаминовая соль, т. пл. 119—120°). ИК-спектр соли идентичен со спектром ее оптич. антипода, полученного из (—)-α,β-диоксиизовалериановой к-ты. Расщепление дигидроновобиоцина (см. РЖХим, 1957, 19363). HCl с CH_3OH приводит к дигидроновобиоциновой к-те. Обрабатывая IV смесью HBr-CH_3COOH-$(CH_3CO)_2O$, получают 3-ацетамидо-4-окси-7-ацетокси-8-метилкумарин (V), pK_α =

IV R = 3-[$(CH_3)_2CHCH_2CH_2$]-4-(HO) C_6H_3CO—; VI R = CH_3CO; VII R = H·HCl

= 4,9. При щел. дезацетилировании V образуется (VI), pK_α = 5,3 и 11,1. ИК-спектр. V характеризует последний как O,N-диацетилпроизводное, содержащее ненасыщ. лактонное кольцо. ИК-спектр VI указывает на присутствие амидной группы, но не содержит частот, характерных для эфирной и ненасыщ. лактонной групп. Гидролиз VI в смеси HCl (к-ты)-диоксан приводит к (VII). Значение pK_α = 2,9 и проба с хлоридом флуоресцеина характеризуют VII как ароматич. амин. При ацетилировании VI и VII получают V, что свидетельствует об отсутствии какой-либо перегруппировки при дезацетилировании V. При щел. распаде циклоновобиоциновой к-ты (РЖХим, 1957, 23185) образуются 2,4-диокси-3-метилбензойная к-та, т. пл. 220—224°, и 2,4-диокси-3-метилфенилглиоксалевая к-та, т. пл. 139—140°, которая оказалась идентичной с образцом, полученным в результате гидролиза продукта р-ции между 2-метилрезорцином и C_2H_5OOC—COCl. Для сравнения с V был синтезирован деметилированный аналог 3-ацетамид-4-окси-7-ацетоксикумарина (VIII). 4,7-диоксикумарин обрабатывают HNO_3, полученное оксиминопроизводное восстанавливают и затем ацилируют, получая VIII, т. пл. 256—260°. ИК-спектры VIII и V идентичны между 5 и 6,5 μ. Отсутствие в ИК-спектре IV частот, соответствующих эфирно-карбонильной группе, указывает на амидный характер связи VII и 4-окси-3-(3-метилбутен-2-ил)-бензойной к-т. Л. Фельдштейн

11463. Новобиоцин. III. Циклоновобиоциновая кислота, метилглюкозид и другие продукты реакции. Качка, Шанк, Рихтер, Вульф, Гассер, Фолкерс (Novobiocin. III. Cyclonovobiocic acid, a methyl glycoside, and other reaction products. Kaczka Edward A., Shunk Clifford H., Richter John W., Wolf Frank J., Gasser Marjorie M., Folkers Karl), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 16, 4125—4127 (англ.)

Новобиоцин $C_{31}H_{36}O_{11}N_2$ (I) при расщеплении HCl в водн. CH_3OH (2 часа, ~ 100°) дает циклоновобиоциновую к-ту ($C_{22}H_{21}NO_6$) (II), т. пл. 289—290° (из CH_3OH), и метил-3-карбамил-4-метилновобиозид ($C_{10}H_{19}NO_6$) (из маточного р-ра), т. пл. 191—192° (из аце-

тона), $[\alpha]^{24}D$ —24° (*c* 0,8; CH_3OH). Дальнейший гидролиз II 2,5 н. NaOH (18 час., ~100°) приводит к 2,2-диметил-6-карбоксихроману (III). Гидрированием I над Pt (из PtO_2) получен дигидро-I (IV), который по антибиотич. свойствам сходен с I. Гидролиз I (30%-ной NaOH, 17 час., ~ 100°) и IV (15%-ной NaOH, 18 час., ~ 100°) приводит к 4-окси-3-(3-метил-2-бутенил)-бензойной к-те (V) и 4-окси-3-изопентилбензойной к-те (VI) соответственно. Строение III, V и VI подтверждено синтезом. При конденсации 1-бром-3-метил-2-бутена (VII) с этиловым эфиром 4-оксибензойной к-ты (VIII) получается этиловый эфир-V (IX), омыление которого приводит к V. Гидрированием IX получен этиловый эфир VI (X), который при омылении дает к-ту VI. Циклизация IX с последующим омылением эфирной группы приводит к III. Приведены данные УФ-спектра для I—IV. I в CH_3OH (3 объема) нейтрализуют $NaOCH_3$ до pH 7,5—7,6, разбавляют 10 объемами ацетона, получают Na-соль I (из CH_3OH), $[\alpha]^{25}D$ —38° (*c* 2,1; вода). 1,12 *г* I в 20 *мл* CH_3OH с 25 *мг* PtO_2 гидрируют при ~ 25° 36 мин., фильтрат упаривают в вакууме досуха, растворяют в ацетоне и осаждают петр. эфиром IV, $[\alpha]^{25}D$ —27° (*c* 1,68; 2,5 н. NaOH). 7 *г* мелкоизмельченного Na в 300 *мл* абс. толуола с 50 *г* VIII кипятят 5 час., охлаждают, прибавляют (2 часа) 50 *г* VII, перемешивают 15 час. при ~ 20°, нагревают до 50° 0,5 часа, фильтрат упаривают до 100 *мл*, экстрагируют 2,5 н. NaOH (300 *мл*), подкисляют при 0° до pH 6 2,5 н. H_2SO_4, экстрагируют эфиром, упаривают, остаток растворяют в циклогексане (XI), экстрагируют насыщ. р-ром Na_2CO_3, XI упаривают в вакууме, получают 18,9 *г* IX, т. пл. 70—72° (из XI-петр. эф. и из XI). 7 *г* IX в 30 *мл* 4 н. NaOH нагревают (~ 100°, 4 часа), подкисляют разб. HCl и экстрагируют эфиром V, т. пл. 101—103° (из бзл.-XI переосаждением и из CH_3OH-воды). 3 *г* IX в 50 *мл* спирта с 0,5 *г* PtO_2 гидрируют 1 час, фильтрат упаривают в вакууме, растворяют в 20 *мл* 4 н. NaOH, нагревают при ~100° 4 часа, подкисляют HCl и экстрагируют эфиром X, т. пл. 108—109° (из бзл.-XI и хлф.-XI). 2 *г* IX в 15 *мл* CH_3OH и 5 *мл* HCl кипятят 0,5 часа, упаривают в вакууме досуха, растворяют в 15%-ной NaOH, нагревают 6 час. при ~ 100°, охлаждают, подкисляют 2,5 н. HCl, получают III, т. пл. 178—180° (из сп.). Метиловый эфир (с CH_2N_2), т. пл. 79—80° (из эф.), *п*-бромфенациловый эфир III, т. пл. 149° (из сп.).

М. Линькова

11464. Новобиоцин. IV. Синтез дигидроновобиоцевой и циклоновобиоцевой кислот. Спенсер, Стаммер, Родин, Уолтон, Холли, Фолкерс (Novobiocin. IV. Synthesis of dihydronovobiocic acid and cyclonovobiocic acid. Spencer Claude F., Stammer Charles H., Rodin John Otto, Walton Edward, Holly Frederick W., Folkers Karl), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 11, 2655—2656 (англ.)

Синтезированы дигидроновобиоцевая (I) и цикло-новобиоцевая (II) к-ты, подтверждающие строение аглюконовой части антибиотика новобиоцина (III).

I R = $NHCOC_6H_3[CH_2CH_2CH(CH_3)_2](OH)$-3,4; IV R = $NH_2 \cdot HCl$;
V R = CH_3COO, R' = $NHCOCH_3$

Взаимодействие 2-метилрезорцина с $CNCH_2COOC_2H_5$ ($ZnCl_2$ и HCl-газ) приводит к 7-окси-4-имино-8-метил-2-оксохроману, т. пл. 350°, гидролизуемому 50%-ной H_2SO_4 в 2,7-диокси-8-метилхромон, т. пл. 270°, из которого обработкой азотистой к-той получен 2,4-диоксо-7-окси-8-метил-3-оксиминохроман, восстановленный до хлоргидрата амина (IV); последний ацетилируется $(CH_3CO)_2O$ в пиридине в (V), т. пл. 263—265°. 2,2-диметилхроман-6-карбоновая и 4-ацетокси-3-(3-метилбутил)-бензойная к-ты действием $SOCl_2$ переведены соответственно в хлорангидрид 2,2-диметилхроман-6-карбоновой к-ты (VI), т. пл. 95—97° и хлорангидрид 4-ацетокси-3-(3-метилбутил)-бензойной к-ты (VII). Конденсация в пиридине IV с VI дает II, т. пл. 280—284°, а с VII, с последующим гидролизом — I, т. пл. 237—239°. Синтетически полученные в-ва: I, II, IV, V по ИК-спектру и т-рам плавления идентичны выделенным при расщеплении III.

Е. Клейнер

11465. Новобиоцин. V. Конфигурация альдозной части. Уолтон, Родин, Стаммер, Холли, Фолкерс (Novobiocin. V. The configuration of the aldose moiety. Walton Edward, Rodin John Otto, Stammer Charles H., Holly Frederick W., Folkers Karl), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 20, 5454—5455 (англ.)

Гидролиз метил-4-О-метилновобиопиранозида (I) 0,1 н. HCl и последующее взаимодействие с N-бензил-*п*-метоксифенилгидразином приводит к N-бензил-*п*-метоксифенилгидразону (II), т. пл. 111—113°, $[\alpha]^{25}D$ —39° (*c* 1; CH_3OH). Отрицательная величина угла вращения для II позволяет утверждать, что $C_{(2)}$ гидроксильная группа расположена справа. Образование циклич. угольного эфира из метил-3-О-карбамил-4-О-метилновобиопиранозида (III) показывает, что $C_{(2)}$ и $C_{(3)}$ гидроксильные группы находятся в *цис*-положении.

CHOR / HCOH / HCOR' / CH_3OCH / $C(CH_3)_2$ (кольцо через O)

I R = CH_3, R' = H
III R = CH_3, R' = $CONH_2$
VI R = H, R' = $CONH_2$

нии. Это подтверждается также получением 2,3-изопропилиденового производного из I с $[\alpha]^{25}D$ —13° (*c* 1,36; CH_3OH). (—)-α-метокси-β-оксиизовалериановая к-та (IV) была получена при расщеплении III. Ее оптич. антипод синтезирован из (—)-α,β-диоксиизовалериановой к-ты (V), $[\alpha]^{25}D$ —14,7° (*c* 1,64; 1 н. HCl), $[\alpha]^{30}D$ + 4,8° (*c* 1,8; 1 н. NaOH). Перемена знака вращения для V показывает, что $C_{(2)}$ гидроксильная группа в V расположена вправо и, следовательно, $C_{(3)}$ метоксил в IV влево. Так как $C_{(2)}$ в IV соответствует $C_{(4)}$ в 3-О-карбамил-4-О-метилновобиозе (VI) и в I—III, метоксил в этих соединениях находится слева.

Е. Клейнер

11466. Структура амицетина. Новый диметиламиносахар. Стивенс, Гассер, Мукхерджи, Хаскелл (The structure of amicetin. A new dimethylamino sugar. Stevens Calvin L., Gasser Robert J., Mukherjee Tapan K., Haskell Theodore H.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 23, 6212 (англ.)

Для антибиотика амицетина (I) предложена структурная ф-ла, включающая новый диметиламиносахар амозамин (II). Ранее (РЖХим, 1954, 49774) были опубликованы данные, доказывающие для I структуру, содержащую фрагмент C_{14} в 1 положении цитозина. При кислом гидролизе I выделен в виде кристаллич. хлоргидрата амицетамин (III), т. пл. 170,5—171,5° (для $C_{14}H_{27}NO_6 \cdot HCl$). Доказано наличие в III двух $C—CH_3$- и двух $N—CH_3$-группы и отсутствие $O—CH_3$-групп. III дает положительную пробу на йодоформ, тогда как I не дает. Это доказывает, что цитозин присоединяется к III через его потенциальный метилкетон. При окислении III йодной к-той получены: диметиламин, HCOOH, CHOCHO, CH_2O и немного

CH_3CHO. Путем гидролиза **III** посредством дауекс-50 выделили **II**; хлоргидрат, т. пл. 192—193°, $[\alpha]^{25}D + 45,5°$ (с 1; вода). **II** восстанавливает р-р Фелинга и реагирует с 3 молями периодата, давая при этом 1 моль CH_2O и 2 моля HCOOH. Эти данные допускают для **II** структуру 2- или 4-деоксиальдогексозы. Наличие CHOCHO в продуктах окисления **III** позволяет остановиться на структуре 4-деоксиальдозы. Положение $(CH_3)_2$-N-группы определено методом, предложенным ранее (РЖХим 1956, 25819). Таким образом, **II** имеет строение ROH (значение R см. ф-лу). Структура нейтр. части $OCH(CH_3)CH(OH)CH_2C(CH_3)OH$ (**IV**) доказана так: хим. устойчивость структуры **III** требует пиранового или фуранового кольца. Наличие у **IV** двух C—CH_3-групп обусловливает фурановую структуру. Разложение **I** метанольным HCl приводит к нейтр. фрагменту метилглюкозиду **IV**, который не восстанавливает периодат. Соответствующая кетоза взаимодействует с 1 молем периодата, причем удается получить 52% CH_3CHO. Потенциальный метилкетон замещен цитозином, следовательно, **IV** присоединяется к **II** только через альдегидный углерод. И. Проснякова

11467. **Синтез 4-амино-3-изоксазолидинона (циклосерина). Смрт, Беранек, Сихер, Шорм** (Synthesa 4-amino-3-isoxazolidinonu (cykloserinu). Smrt Jiří, Beránek Jiří, Sicher Jiří, Šorm František), Chem. listy, 1957, **51**, № 1, 112—122 (чешск.); Сб. чехосл. хим. работ, 1957, **22**, № 1, 262—273 (англ.; рез. русск.)

Антибиотик циклосерин (**I**) (см. РЖХим, 1956, 16239) получен из метилового эфира N-тритилсерина (**II**) через метиловый эфир O-мезил-N-тритилсерина (**III**), 1-тритил-2-карбометоксиэтиленимин (**IV**), который при действии $NH_2OH \cdot HCl$ дает гидроксамовую к-ту (**V**). Последняя присоединяет HCl с образованием хлоргидрата α-амино-β-хлорпропиогидроксамовой к-ты (**VI**). Сильно основные аниониты циклизуют **VI** в **I**. В качестве модельных примеров из N-бензил-2-карбометоксиэтиленимина (**VII**) и N-бензгидрил-2-карбометоксиэтиленимина (**VIII**) тем же путем получены 4-бензиламино-(**IX**) и 4-бензгидриламиноизоксазолидинон-3 (**X**). 1-бензилэтилениминкарбгидроксамовая-2 к-та (**XI**) синтезирована кипячением 3 часа 87,5 *г* метилового эфира 1,2-дибромпропионовой к-ты в 550 *мл* C_6H_6 с 71,4 *г* триэтиламина и 38,2 *г* бензиламина встряхиванием через 12 час. смеси с водой и стоянием **VII** 48 час., полученной упариванием бензольного р-ра с холодным (5°) р-ром гидроксиламина (из 49,6 *г* хлоргидрата гидроксиламина в 250 *мл* CH_3OH и 24,6 *г* Na в 300 *мл* CH_3OH) в 50 *мл* CH_3OH, упариванием при 20° до 200 *мл*. **XI** выделена разбавлением водой и нейтр-цией CH_3COOH, выход 73,6%, т. пл. 154—155° (из 90%-ного сп.). Для доказательства строения 0,3 *г* **XI** гидрировали в 10 *мл* CH_3COOH над 0,2 *г* PtO_2 и продукт кипятили 3 часа с 5 *мл* HCl-к-ты (1 : 1), причем хроматографированием на бумаге в системе фенол — вода — NH_3 устанавливали наличие аланина (**XII**) и β-аланина (7 : 3). В суспензию 20 *г* **I** в 200 *мл* бензола вводят сухой HCl-газ 30 мин. при 0°, а затем до насыщения — при 20°. Прибавлением (через 24 часа) 200 *мл* эфира высаживают смесь (8 : 2) хлоргидратов α-бензиламино-β-хлорпропиогидроксамовой к-ты (**XIII**), выход 64.5%, т. пл. 184—185° (разл.; из CH_3OH) и β-бензиламино-α-хлорпропиогидроксамовой к-ты (**XIV**), выход 16,3%, т. пл. 145° (разл.; из CH_3OH-эф.). Из **XIII** (как из **XI**) получен **XII**, а из **XIV** — β-**XII**. При стоянии 12 час. и кипячении 1 час **XIII** с триметиламином (в CH_3OH) получают 62% **XI**. При 4-дневном стоянии смеси (приготовлена при 0°) р-ра 17,8 *г* **XIII** в 700 *мл* CH_3OH и р-ра 15,7 *г* Na_2CO_3 в 1,2 *л* воды (20—5°) из нее выпадает **XI** (24,8%), фильтрат упаривают при 40° до 30 *мл*, подкисляют 10%-ной CH_3COOH в 50%-ном спирте до pH 6, выпадает 28% **IX**, т. пл. 154° (из 99%-ного сп.). Гидрированием на PtO_2 в CH_3COOH и кипячением 3 часа с HCl-к-той (1 : 1) был получен серин. Смесь (приготовлена при 10°) 36,6 *г* бензгидриламина, 40,4 *г* триэтиламина и 0,2 моля метилового эфира 1,2-дибромпропионовой к-ты в 350 *мл* абс. бензола кипятят 4 часа, бензольный р-р промывают водой и упаривают, выход **VIII** 88%, т. пл. 100,5—101° (из бзн.); при кипячении 2 часа смеси 11,1 *г* бензгидриламина и 6,8 *г* N-этилпиперидина и 10 *г* метилового эфира α-бромакриловой к-ты в 50 *мл* бензола, выход **VIII** 94%. Смесь 0,32 моля **VIII** оставляют на 3 дня с р-ром гидроксиламина (из 45,5 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ в 300 *мл* CH_3OH и 22,2 *г* Na в 250 *мл* CH_3OH, 15°) разбавляют 1 *л* воды и нейтрализуют CH_3COOH; выход 1-бензгидрилэтилениминкарбгидроксамовой-2 к-ты (**XV**) 96%, т. пл. 157—160° (разл.; из бзл.). Хлоргидрат α-бензгидриламино-β-хлорпропиогидроксамовой к-ты (**XVI**) получен насыщением суспензии 0,1 моля **XV** в 200 *мл* бензола HCl-газом и стоянием 12 час., выход 47%, т. пл. 176—178° (разл.; из CH_3OH-эф. (2 : 5)). Из **XVI** (как из **XI**) получен **XII**. При кипячении (3 часа) **XVI** с $(C_2H_5)_3N$ в CH_3OH он вновь замыкается в **XV**. **X** получен смешением при 0° 0,05 моля **VII** в 0,5 *л* CH_3OH с 12,5 *г* Na_2CO_3 в 1 *л* воды и подкислением через 4 дня 50 *мл* CH_3COOH в 200 *мл* спирта; выход 73%, т. пл. 139—141° (разл.; из CH_3OH). Гидрированием и гидролизом получен серин. При гидрировании 0,03 моля **X** в 100 *мл* спирта и 1 *мл* CH_3COOH на PtO_2 800 *мл* H_2 получено 2,15 *г* амида N-бензгидрилсерина, т. пл. 142—144° (из сп.). Смесь 0,03 моля **II** 50 *мл* сухого пиридина и 2,5 *мл* мезилхлорида выдерживают 24 часа при 0,4°, разбавляют 200 *мл* воды и $CHCl_3$, извлекают 90% **III**, т. пл. 128° (из бзл.-сп.). 0,1 моля **II** в 50 *мл* диоксана смешивают с NH_2OH (из 14 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ в 100 *мл* абс. CH_3OH и 6,9 *г* Na в 80 *мл* CH_3OH), через 3 дня разбавляют 100 *мл* воды, нейтрализуют CH_3COOH, при дальнейшем разбавлении выпадает 33 *г* N-тритилсерингидроксамовой к-ты, т. пл. 109° (из CH_3OH), продукт содержит 1 молекулу кристаллизационного CH_3OH. Смесь 0,02 моля **III**, 20 *мл* C_6H_6, 1 *мл* CH_3OH и 2,5 *г* N-этилпиперидина кипятят 8 час., разбавляют 15 *мл* $CHCl_3$, промывают водой, упаривают, выход **IV** 80%, т. пл. 130—131° (из бзл.-циклогексана). После стояния 3 дня 0,18 моля **IV** в 100 *мл* диоксана со смесью 25,2 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ и 12,4 *г* Na в 150 *мл* CH_3OH при разбавлении водой и нейтр-ции CH_3COOH выпадает **V**, выход 94%, т. пл. 138—140° (из C_6H_6-сп., 10 : 1). α-Тритиламино-β-хлорпропиогидроксамовая к-та получена смешением при —70° 0,05 моля **V** в 200 *мл* абс. $CHCl_3$ с р-ром 1 моля HCl в 25 *мл* эфира и упариванием при 40°, выход 58%, т. пл. 120—124° (из C_6H_6) (гидрирование и гидролиз приводят к **XII**). β-Тритиламино-α-хлорпропиогидроксамовая к-та (1,8 *г*) выпадает из маточного р-ра после разбавления 50 *мл* циклогексана; т. пл. 133—136°. Гидрированием и гидролизом получен β-**XII**. Суспензию 0,1 моля **V** в смеси 100 *мл* $CHCl_3$ и 200 *мл* C_6H_6 насыщают HCl-газом, через 3 часа отсасывают **VI**, выход 66%, т. пл. 191° (разл.; из CH_3OH-эф.). Гидрированием и гидролизом получен **XII**. 0.06 моля **VI** в 100 *мл* воды за 10 мин. пропускают через столбик 300 *мл* анионита типа Амберлит IRA-4000 (сильно основной), столбик за 1 час промывают 1 *л* воды и продукт при 0° вымывают 20%-ной CH_3COOH. Отбирают фракцию вплоть до достижения pH элюата 5,8, р-р (60 *мл*) разбавляют

450 *мл* спирта и при —60° выпадает DL-I, выход 51%, т. пл. 141—142,5° (из 80%-ного CH_3OH).

V. Holeyšovský

11468. Синтез некоторых фторсодержащих β-арил-β-аланинов. Мамаев В. П., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 5, 1290—1293

По методу Родионова из *n*-фторбензальдегида (I) и 3-фтор-4-метоксибензальдегида (II) получены β-(*n*-фторфенил)-β-аланин (III) и β-(3-фтор-4-метоксифенил)-β-аланин (IV). **IV** превращен в 3-фтор-β-тирозин (**V**). 15 *г* *n*-фтортолуола, 24,9 *г* N-бромсукцинимида, 0,9 *г* перекиси бензоила и 100 *мл* CCl_4 кипятят 2 часа и фильтрат упаривают, выход *n*-фторбензилбромида (**VI**) 78%, т. кип. 82°/10 *мм*. 14 *г* **VI** и 10,1 *г* уротропина в 120 *мл* $CHCl_3$ кипятят 1 час и охлаждают. Выпавшую четвертичную соль (выход 92%) кипятят 2 часа с 100 *мл* 50%-ной CH_3COOH, выливают в 200 *мл* воды. Экстракцией хлороформом выделяют I, выход 72%, т. кип. 177—178°. 6 *г* I, 5,1 *г* малоновой к-ты, 7,7 *г* ацетата аммония и 10 *мл* спирта кипятят 4,5 часа; выпадает III, выход 63%, т. пл. 223° (разл.; из воды); N-бензоильное производное III, т. пл. 188—189° (из водн. сп.). Из фильтрата от III разбавлением водой выделена *n*-фторкоричная к-та, выход 15%, т. пл. 206—207° (из сп.). 40 *г* 3-фтор-4-метокситолуола в 230 *мл* CCl_4 кипятят с 51 *г* N-бромсукцинимида и 0,6 *г* перекиси бензоила до исчезновения осадка. Р-р охлаждают, фильтрат упаривают; выход 3-фтор-4-метоксибензолбромида 60%, т. кип. 149—155°/28—25 *мм*, т. пл. 39—41°; его превращают в четвертичную соль аналогично описанному выше (выход 90%) и затем в II, выход 55%, т. кип. 105—106°/5 *мм*, т. пл. 28—30°. 5 *г* II 3,4 *г* малоновой к-ты, 6,8 *г* ацетата аммония и 10 *мл* спирта кипятят 5 час., выход **IV** 58%, т. пл. 211—212° (из 30%-ного сп.); из фильтрата выделена 3-фтор-4-метоксикоричная к-та, выход 23%, т. пл. 216—217° (из водн. сп.). 3,8 *г* **IV** и 38 *мл* HBr (к-ты) кипятят 2 часа, фильтруют и р-р охлаждают, выпадает бромгидрат **V**. Упариванием фильтрата и обработкой остатка спиртом получают дополнительное кол-во бромгидрата **V**, общий выход 70%. Обработкой водн. р-ра бромгидрата **V** р-ром CH_3COONa выделяют **V**, выход 78%, т. пл. 163,5—164° (разл.; из воды), 169° (после высушивания в вакууме при 100°). O,N-дибензоил-3-фтор-β-тирозин, т. пл. 190,5—191.5° (из сп.). **III—V** не обладают физиологич. активностью. С. А.

11469. Аналоги аминокислот в ряду гидразина. II. Ронко, Прейс, Эрленмейер (Aminosäure-Analoge aus der Hydrazinreihe. II. Ronco K., Prijs B., Erlenmeye H.), Helv. chim. acta, 1956, 39, № 5, 1253—1257 (нем.; рез. англ.)

Азотсодержащие аналоги аланина — производные 2-азааланина синтезированы по схеме: $H_2NNHCOR + CH_3COCOCH_3 \rightarrow CH_3CO(CH_3)=NNHCOR \xrightarrow{CH_3J} CH_3COC(CH_3)=NN(CH_3)COR \xrightarrow{H_2O} CH_3N(NH_2)COR$ (I) (где R = CH_3, C_2H_5, OC_2H_5). I при окислении ($KMnO_4$ или бромом) превращаются в тетразены $RCON(CH_3)N=NN(CH_3)COR$ (II). Действием альдегидов на I получены гидразоны общей ф-лы $CH_3N(COR)N=CHR'$ (III). 21,3 *г* моно-N-ацетилгидразона диацетила растворяют при 100° в 200 *мл* абс. ксилола и прибавляют при 125—130° при интенсивном перемешивании 5.5 *г* K. Р-р нагревают 2 часа при 120—130°, охлаждают, осадок промывают абс. ксилолом и суспендируют в 150 *мл* абс. ацетона. К суспензии прибавляют за 30 мин. при 35—40° 28 *г* CH_3J в 50 *мл* абс. ацетона. Через 90 мин. р-р охлаждают, фильтруют и упаривают при 65°/12 *мм*. Из остатка петр. эфиром экстрагируют моно-N-метил-N-ацетилгидразон диацетила (**IV**), выход 67%, т. пл. 41—42° (из петр. эф. после возгонки). 4 *г* **IV** нагревают в токе N_2 при 75—95° 6 час. в 40 *мл* спирта и 40 *мл* воды с постепенной отгонкой диацетила, спирта и воды. Высушенный остаток перегоняют при 50—75°/0,05 *мм*. Выход I (R = CH_3) 77,4%, т. кип. 55°/0,1 *мм*. К р-ру 300 *мг* I (R = CH_3) в 50 *мл* абс. ацетона прибавляют по каплям при 0° р-р $KMnO_4$ в абс. ацетоне до фиолетовой окраски (2,5 часа), фильтрат упаривают в вакууме. Остаток экстрагируют петр. эфиром и кристаллизуют из эфира; получают II (R = CH_3), т. пл. 147,5—148°. Из I (R = CH_3) с бензальдегидом (абс. спирт. р-р, 24 часа при 20° и 2 дня при —10°) получен III (R = CH_3, R' = C_6H_5), т. пл. 83,5—84° (из петр. эф.); с *o*-нитробензальдегидом аналогично получен III (R = CH_3, R' = *o*-$NO_2C_6H_4$), т. пл. 135° (из абс. сп.); с *n*-метоксибензальдегидом — III (R = CH_3, R' = *n*-$CH_3OC_6H_4$), т. пл. 88—88,5° (из абс. сп.). При конденсации 110 *мг* диацетила с 220 *мг* I (R = CH_3) получен ди-(N-метил-N-ацетилгидразон) диацетила, т. пл. 97,5—98° (из абс. эф.). Аналогично IV из 7,81 *г* моно-N-пропионилгидразона диацетила в 100 *мл* абс. ксилола, 1,7 *г* K и 10 *г* CH_3J получен моно-N-метил-N-пропионилгидразон диацетила, выход 76,3%, т. пл. 26.5—28,5° (из петр. эф., после возгонки), а из него I (R = C_2H_5), выход 71,5%, т. кип. 55°/0,03 *мм*. Окислением I (R = C_2H_5) $KMnO_4$ получен II (R = C_2H_5), т. пл. 110—110,5° (из петр. эф.-ацетона, 10 : 1). Р-цией I (R = C_2H_5) с альдегидами синтезированы III (R = C_2H_5, R' = C_6H_5), т. пл. 61—61,5° (из петр. эф.), III (R = C_2H_5, R' = *o*-$NO_2C_6H_4$), т. пл. 95,5—96° (из абс. сп.), III (R = C_2H_5, R' = *n*-$CH_3OC_6H_4$), т. пл. 66—66.5° (из петр. эф.). Аналогично из 12,9 *г* моно-N-карбэтоксигидразона диацетила в 150 *мл* абс. ксилола, 2,3 *г* K и 14 *г* CH_3J получен моно-N-метил-N-карбэтоксигидразон диацетила, выход 61,7%, т. кип. 65°/0,08 *мм*, а из него I (R = OC_2H_5), выход 34,1%, т. кип. 40°/0,05 *мм*. К р-ру 300 *мг* I (R = OC_2H_5) в 40 *мм* воды прибавляют за 30 мин. бромную воду, выпадает II (R = OC_2H_5), т. пл. 124—124,5° (из абс. эф.). Конденсацией I (R = OC_2H_5) с альдегидами получены III (R = OC_2H_5, R' = *o*-$NO_2C_6H_4$), т. пл. 73—73,5° (из абс. сп.); III (R = OC_2H_5, R' = *n*-$CH_3OC_6H_4$), т. пл. 53—54° (из петр. эф., 10 : 1). Сообщение I см. РЖХим, 1957, 19142.

С. Аваева

11470. Аналоги аминокислот в ряду гидразина. III. Ронко, Прейс, Эрленмейер (Aminosäure-Analoge aus der Hydrazinreihe. III. Ronco K., Prijs B., Erlenmeyer H.), Helv. chim. acta, 1956, 39, № 7, 2088—2095 (нем.; рез. англ.)

Описанным ранее методом (РЖХим, 1957, 19142; 1958, 11469) получен ряд структурных аналогов лейцина и метионина общей ф-лы $R'N(NH_2)COR$ [I R' = $CH_2CH(CH_3)_2$, II R' = $CH_2CH_2SCH_3$; аR = CH_3, бR = C_2H_5, вR' = OC_2H_5]. Показано, что N-алкилирование моноацилгидразона диацетила $RCONHNC(CH_3)COCH_3$ (**IIIа—в**) в ацетоне изобутилйодидом (IV) и β-хлорэтилметилсульфидом происходит труднее, чем метилйодидом, поэтому р-цию проводили в метилэтилкетоне (**V**) и диэтилкетоне (**VI**). В опытах с IIIа и **IIIв** применяли β-бромэтилметилсульфид. В в-вах $RCO(R')NN=C(CH_3)COCH_3$ [**VIIа—в** R' = $CH_2CH(CH_3)_2$, **VIIIа—в** R' = $CH_2CH_2SCH_3$] гидролитич. удаление диацетильной защитной группы (**IX**) приводит к низким выходам **I**, **II** и образованию побочных продуктов: **IIIа**, т. пл. 159—159,5°, и диацетилгидразона диацетила (разл., > 320°). Хорошие выходы I и II получены при отщеплении **IX** семикарбазидом (**X**) в водно-спирт. р-ре. Очистку I, II производили перегонкой по Шпету (описание прибора приведено). Получение Iа осуществляли следующим образом: к р-ру 21,3 *г* IIIа в 200 *мл* абс. ксилола при 125—130° при перемешивании добавляли порциями 5,5 *г* K, 2 часа нагревали при 120—130° и выделенную при охлаждении K-соль IIIа суспендировали в 150 *мл* абс. **VI**. Перемешивая при

90—95°, прибавляли по каплям р-р 33 *г* **IV** в 30 *мл* абс. VI, 40 час. перемешивали при 90—95°, при охлаждении отделяли продукт р-ции, концентрировали при 70°/12 *мм*, экстрагировали петр. эфиром и после фильтрования при —10° упаривали в вакууме. Перегонкой получено 10,2 *г* желтого масла **VIIа**, выход 34,4%, т. кип. 65°/0,03 *мм*. Р-р 2 *г* **VIIа** в 6 *мл* абс. спирта смешивали при 80° с р-ром 2,35 *г* хлоргидрата **X** в 3 *мл* воды (который вначале доводили конц. NaOH до pH 9 и нейтрализовали CH_3COOH), 1 час перемешивали при 80°, фильтровали, концентрировали в вакууме и перегоняли. Получено 0,35 *г* **Iа**, выход 27%, т. кип. 60—80°/0,05 *мм*, т. пл. 52—54° (из петр. эф.-эф.; 10 : 1). Строение **Iа** доказано окислением $KMnO_4$ [выделен 1,4-диизобутил-1,4-диацетилтетразен-2, т. пл. 95—96,5° (из петр. эф.)] и превращением **Iа** в гидразоны с *о*-нитробензальдегидом (**XI**), т. пл. 85—86° (из петр. эф. и эф.; 4 : 1) и с *п*-метоксибензальдегидом (**XII**), т. пл. 58—58,5° (из петр. эф.). Аналогично получены: **VIIб** в р-ре абс. **V** при 65—70°, 24 часа, выход 21,4%, т. кип. 60°/0,02 *мм*, **Iб** — с выходом 24,8%, т. кип. 70—90°/0,06 *мм*, т. пл. 68—70° (из петр. эф.-эф.; 4 : 1). Строение **Iб** доказали получением гидразона с **XI**, т. пл. 64—65° (из петр. эф.-эф.; 2 : 1). **VIIв** получили в р-ре абс. **VI** при 90—95°, 44 часа, выход 14%, т. кип. 55°/0,04 *мм*, желтое масло. **Iв**, бесцветное масло, выход 16%, т. кип. 40°/0,08 *мм*. **VIIIа** получили в р-ре абс. **VI** при 90—95°, 18 час., выход 44%, т. кип. 90°/0,09 *мм*, желтое масло. **IIа** получен с выходом 54,5%, т. кип. 80—100°/0,1 *мм*, повторной перегонкой собрано бесцветное масло, т. кип. 85°/0,09 *мм*. Строение **IIа** доказано превращением в гидразоны: с бензальдегидом, т. пл. 40—41° (из петр. эф.), с **XI**, т. пл. 71—71,5° (из петр. эф.-эф.; 1 : 1), с **XII**, т. пл. 76—77° (из петр. эф.-эф.; 1 : 3). **VIIIб** получен в р-ре абс. **V** при 65—70°, 15 час., выход 25%, т. кип. 80—110°/0,09 *мм*, повторной перегонкой получили желтое масло, т. кип. 95°/0,07 *мм*. **IIб**, выход 37%, т. пл. 66—66,5° (из петр. эф.-эф.; 1 : 1). Строение **IIб** доказано превращением в гидразоны: с **XI**, т. пл. 54—55° (из петр. эф.-эф.; 2 : 1), с **XII**, т. пл. 38—39° (из петр. эф.). **VIIIв** получили в р-ре абс. **VI** при 95°, 22 часа, выход 43,3%, т. кип. 80—110°/0,1 *мм*, повторной перегонкой получено желтое масло, т. кип. 95°/0,1 *мм*. **IIв** получили нагреванием при 75—95°, 6 час., в водно-спирт. р-ре (в атмосфере N_2) с отгоном смеси **IX**, спирта и воды, выход 45,8%, т. кип. 70°/0,02 *мм*, бесцветное масло. Строение **IIв** доказано превращением в гидразон с **XI**, т. пл. 46—47° (из петр. эф.-эф.; 4 : 1). Р. Костяновский

11471. Синтез аминокислот из нитромалонового эфира. Синтез DL-орнитина. **Акабори, Идзуми, Окуда** (ニトロマロン酸エステルよりのアミノ酸の合成. DL オルニチンの合成. 赤堀四郎, 泉美治, 奥田暢), **日本化學雜誌**, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956. 77, № 3, 490—492 (японск.)

В результате конденсации акрилонитрила с диэтиловым эфиром нитромалоновой к-ты (**I**) получают γ,γ-дикарбэтокси-γ-нитробутилнитрил (**II**), который двумя путями превращают в DL-орнитин (**III**). При последовательной обработке **II** C_2H_5ONa и HCl (к-той) получают γ-карбэтокси-γ-нитробутилнитрил (**IV**), который при гидрировании и омылении дает **III**. Гидрирование **II** в $(CH_3CO)_2O$-р-ре приводит к образованию этилового эфира α,δ-диацетиламино-α-карбэтокси-*н*-валериановой к-ты (**V**), при омылении и декарбоксилировании которого получают **III**. В результате гидрирования **II** в CH_3OH-р-ре образуется α-окси-δ-амино-*н*-валериановая к-та (**VI**), которая при восстановлении HJ дает δ-амино-*н*-валериановую к-ту (**VII**). К р-ру 100 *г* **I** и 4 *мл* триэтиламина в 150 *мл* спирта добавляют 40 *г* акрилонитрила и кипятят 3—4 часа, получают **II**, выход 83%, т. кип. 160—165°/4 *мм*. К р-ру 30 *г* **II** в 260 *мл* эфира при 0° за 2 часа добавляют C_2H_5ONa (из 2,68 *г* Na в 120 *мл* сп.), оставляют на 24 часа при 0° и продукт р-ции обрабатывают 32 *мл* 15%-ной HCl, получают **IV**, выход 93%, т. кип. 148—151°/4 *мм*. Гидрируют 5 *г* **IV** в CH_3OH над 1 *г* скелетного Ni, при 75 *ат*, 100°; полученное в-во гидролизуют 4 часа 30 *мл* 12 н. HCl и обрабатывают пиридином или анилином, получают монохлоргидрат **III**, выход 66%, т. пл. 215° (из сп.-эф.). При гидрировании 1 час 5 *г* **II** в 15 *мл* $(CH_3CO)_2O$ над 1 *г* скелетного Ni при 80 *ат*, 100°, получают **V**, выход 23%, т. пл. 135° (из сп., эф.). При нагревании 4 часа 2 *г* **V** с 15 *мл* 15%-ной HCl получают **III**, выход 99%. Гидрируют 21 *г* **II** в 100 *мл* CH_3OH при 110°, 82 *ат* над 15 *г* скелетного Ni и продукт гидрирования кипятят 3 часа с 50 *мл* конц. HCl, получают 7 *г* **VI**, т. пл. 190—191° (из воды-сп.). При восстановлении 500 *мл* **VI** HJ (кипячение 1—2 часа) получают 50 *мг* **VII**, т. пл. 158°. Н. Швецов

11472. Приготовление некоторых аминокислот и аминоальдегидов. II. γ-(β-карбоксиэтиламино)-масляная кислота и ее производные. **Йокоо, Моросава** (二, 三の アミノ酸およびアミノアルデヒドの合成. 第 2 報. γ-(β-Carboxyethylamino)-butyric acid およびその誘導體. 横尾晃, 諸澤四郎), **日本化學雜誌** Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 4, 599—602 (японск.)

К охлажденному р-ру 26,4 *г* Na в 1 *л* безводн. спирта добавляют 190 *г* хлоргидрата γ-аминомасляной к-ты (**I**), а через час р-р 115,6 *г* этилового эфира акриловой к-ты в 300 *мл* безводн. спирта перемешивают 7 час. при 20° и 20 час. при 70—73°, упаривают в вакууме, добавляют C_6H_6, вновь упаривают в вакууме, добавляют 160 *г* C_6H_5COCl в 250 *мл* C_6H_6, кипятят 20 час., добавляют 100 *мл* спирта, кипятят 1,5 часа, разгонкой выделяют 129 *г* этилового эфира γ-(*бис*-(β-карбэтоксиэтиламина)-масляной к-ты (**II**), т. кип. 178—183°/3 *мм*, и 26 *г* этилового эфира N-бензоил-γ-(β-карбэтоксиэтиламино)-масляной к-ты (**III**), т. кип. 200—205°/0,3 *мм*. 2 *г* **II** нагревают час при 190—200°, получают 0,9 *г* этилового эфира β-(пирролидонил)-пропионовой к-ты (**IV**), т. кип. 130—131°/3 *мм*; **IV** получают также из **I** и этилового эфира акриловой к-ты в присутствии Na. 5 *г* **III** кипятят 4 часа с 30 *мл* 6 н. HCl. получают 1,6 *г* хлоргидрата γ-(β-карбоксиэтиламино)-масляной к-ты (**V**), т. пл. 105—106° (из сп.-эф.), N-тозильное производное (**V**, *п*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$, р-р NaOH, 4 часа), т. пл. 138—139°. Обработка 1,2 *г* **V** в 30 *мл* воды посредством Ag_2O дала 0,9 *г* γ-(β-карбоксиэтиламино)-масляной к-ты (**VI**), т. пл. 151—152° (разл.; из сп.). 5 *г* **IV** кипятят с 30%-ным $Ba(OH)_2$ 5 час., получают 3,7 *г* **VI**. 0,2 *г* **VI** нагревают 10 мин. при 160—165°, получают 0,15 *г* β-(пирролидонил)-пропионовой к-ты, т. пл. 108—109°. К р-ру 4 *г* NaOH, 6 *г* **VI** и 11 *г* Na_2CO_3 в 50 *мл* воды добавляют по каплям 11 *г* хлоругольного эфира, перемешивают 5 час., подкисляют HCl, извлекают C_6H_6 и эфиром; р-рители удаляют, остаток нагревают (60—70°, 1,5 часа) с 5 *г* $SOCl_2$, добавляют 15 *мл* спирта, кипятят час, разгонкой выделяют 4 *г* этилового эфира N-карбэтокси-γ-(β-карбэтоксиэтиламино)-масляной к-ты, т. кип. 163—165°/2 *мм*. Смесь 107 *г* этилового эфира β-бензиламинопропионовой к-ты и 50 *г* этилового эфира γ-броммасляной к-ты оставляют на 5 дней, фильтруют, выпаривают в вакууме, остаток нагревают 3 часа на водяной бане, на другой день обрабатывают эфиром, фильтруют, разгонкой выделяют 60 *г* этилового эфира N-бензил-γ-(β-карбэтоксиэтиламино)-масляной к-ты (**VII**), т. кип. 171—173°/0,1 *мм*. 0,8 *г* **VII** нагревают при 265—270° 2 часа, разгонкой выделяют 0,3 *г* N-бензилпирролидона (**VIII**), т. кип. 142—144°/3 *мм*. 0,3 *г* **VIII** кипятят 5 час. с 10 *мл* 30%-ного $Ba(OH)_2$, разбавляют водой, кипятят в токе CO_2, фильтруют, выпаривают,

растворяют в спирте, добавляют эфир, получают γ-бензиламиномасляную к-ту, выход 0.2 *г*, т. пл. 139—140° (разл.). Сообщение I см. J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 1049. Л. Яновская

11473. Исследования в области синтеза и дегалоидирования йодтирониннов. I. DL-3′-монойодтиронин и DL-3 5′-дийодтиронин. II. DL-3-монойодтиронин, DL-3,3′-дийодтиронин и DL-3,3′,5′-трийодтиронин. III. Каталитическое отщепление йода от тироксина. Рош, Мишель, Вольф (Recherches sur la synthèse et la deshalogénation des iodothyronines. I. DL-3′-monoiodothyronine et DL -3′ : 5′-diiodothyronine. II. DL-3-monoiodothyronine, DL-3 : 3′-diiodothyronine et DL-3 : 3′ : 5′-triiodothyronine. III. Désioduration catalytique de la thyroxine. Roche Jean, Michel Raymond, Wolf Walter), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 4, 462—464; 464—468; 468—471 (франц.)

I. Изучен синтез йодпроизводных тиронина (I) с целью выяснения их биологич. активности. Приготовлены DL-3′-монойодтиронин (II) и DL-3′,5′-дийодтиронин (III). Путем введения J^{131} показано что замещение на йод происходит последовательно в положении 3′ и 5′, причем йод вступает в данных условиях только в ядро, несущее OH-группу. 50 *мг* I в 100 *мл* конц. NH_4OH (*d* 0,92) смешивают с 23,3 *мг* J_2 в 10 *мл* спирта, через 1 час при 20° упаривают в вакууме досуха, извлекают 5 *мл* NH_4OH (1 : 10), отделяют осадок тиронина, подкисляют 20%-ной CH_3COOH до pH 5, выпавший осадок растворяют в NH_4OH (1 : 10) и снижают pH до 7,2. После отделения выпавших примесей доводят pH до 5. Выход II 20 *мг*; т. пл. 207° (разл.). 50 *мг* II в 50 *мл* конц. NH_4OH (*d* 0,92) смешивают постепенно с 35 *мг* J_2 в 5 *мл* спирта, через 1 час при 20° упаривают до 5 *мл*, добавляют 1 *мл* 10%-ной CH_3COOH. Выпавшие на холоду кристаллы очищают растворением в 10 *мл* NH_4OH (1 : 10) с удалением примесей, выпадающих при нейтр-ции до pH 8,5 CH_3COOH. III кристаллизуется при pH 6,5. Выход 27 *мг*, т. пл. 207° (разл.). Положение атомов J выяснено путем сопоставления результатов ряда р-ций (с нингидрином, Паули, Миллона, с α-нитрозонафтолом и с NO_2), даваемых I, II и III. Приведены *R* II и III в разных р-рителях.

II. Для синтеза DL-3-монойодтиронина (IV) избран путь дегалоидирования при помощи скелетного Ni-катализатора ранее полученного 3,5-дийодтиронина (V). Радиохроматография препаратов, содержавших J^{131}, показала, что сперва отщепляется один атом йода, а затем второй с образованием V. Из IV путем йодирования получен DL-3,3′-дийодтиронин (VI) и DL-3,3′,5′-трийодтиронин (VII). Отмечается ориентирующее влияние OH-группы у C_4 фенольного ядра. 525 *мг* V в 5 *мл* NH_4OH и 30 *мл* спирта над 200 *мг* скелетного Ni-катализатора связывают за 30 мин. 17 *мл* H_2. Остаток после упаривания в вакууме обрабатывают 25 *мл* кипящей 2 н. HCl. При охлаждении из фильтрата выпадает хлоргидрат IV, т. пл. 263—264° (разл.); т. пл. IV 206° (разл.). К 40 *мг* IV в 60 *мл* NH_4OH (*d* 0,92) постепенно при встряхивании добавлено 23 *мг* J_2 в 5 *мл* спирта. Через 1 час при 20° упарено в вакууме до 5 *мл*, небольшой осадок отделен, р-р упарен до 2 *мл* и pH доведен до 5,5 10%-ной CH_3COOH. Выход VI 44%. т. пл. 198° (разл.). Для получения VII на 14 *мг* V в 20 *мл* NH_4OH взято 27 *мл* J_2 в 5 *мл* спирта. Выход VII 46%, т. пл. 207° (разл.). Приведена схема йодирования. Приведены R_f для тироксина, IV и изученных йодпроизводных его в 7 смесях р-рителей.

III. Для выяснения неравноценности положений йода в тироксине получены препараты тироксина с J_2^{131} соответственно в положениях 3 и 5 или 3′ и 5′ и изучено отщепление от них йода в присутствии скелетного Ni. Выяснено, что йод, находящийся в фенольном ядре в орто-положении к OH-группе, значительно устойчивее по отношению к дегидрогенизации, чем йод в положении 3 и 5. Отщепление и присоединение йода происходят ступенчато с промежуточным образованием монойодпроизводных в одном из колец. Однако обе эти р-ции не вполне обратимы из-за неравноценности различных положений йода в обоих кольцах. Тироксин, меченный J_2^{131} в положении 3′,5′, получен действием J_2^{131} на DL 3,5-дийодтиронин в среде NH_4OH; тироксин, меченный в положении 3,5, получен действием NaJ^{131} на β-(3 5-диамино-4,4′-метоксифенокси)-фенил-N-ацетил-α-аминопропионовую к-ту. При этом образовался DL-3,5-дийодтиронин (CJ^{131}), который обычным йодированием переведен в DL-тироксин. Для отщепления йода каждый из полученных радиотироксинов (100—200 *мг*) был восстановлен над 250 *мг* скелетного Ni при ~20° в выработанных ранее (см. сообщение II) условиях. Продукты р-ции, полученные при разной продолжительности опыта, разделены двумерной хроматографией на бумаге с р-рителями *н*-бутанол, насыщенный NH_4OH, и *трет*-пентанол, насыщенный NH_4OH. Е. Каверанова

11474. Синтез птероил-*l*-(+)-глутаминовой кислоты. Березовский В. М., Стрельчунас Л. И., Каган М. Я., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 6, 1717—1722

Изучалось влияние т-ры, pH, состава среды и кол-ва реагентов при получении птероил-*l*-(+)-глутаминовой к-ты (I) конденсацией *п*-аминобензоилглутаминовой к-ты (II), 2,4,5-триамино-6-оксипиримидина (III) и 2,3-дибромпропионового альдегида (IV) в присутствии йода (V). Предложен улучшенный метод очистки I. 41 *г* дихлоргидрата III, 50 *г* II, 32 *г* KJ в 1,8 *л* воды перемешивают и нагревают до 20—50°, приливают 200—250 *мл* 1 н. р-ра NaOH до pH 2,4—4,8 и при размешивании приливают (1,5 часа) р-р 40,6 *г* IV, 24 *г* V и 14,5 *г* KJ в 1 *л* C_2H_5OH или *изо*-C_3H_7OH. pH р-ра поддерживают добавлением 1 н. р-ра NaOH. Перемешивают 1,5—2 часа, доводят pH до 3.1—3,2 1 н. HCl, охлаждают до 15° и I отфильтровывают. 18 *г* I растворяют в 120—150 *мл* 7,1 н. HCl (5—8°) и перемешивают 20 мин. с 5 *г* активированного угля. При разбавлении фильтрата водой до 1,6 н. выпадает I. Оптимальные условия синтеза: pH ~ 3,6, т-ра 30°. Лучший выход I на синтезе 23%, на очистке 70%. Чистота продукта 94%. Е. Чаман

11475. Синтетические исследования в области триптофановых метаболитов. II. Синтез 4,8-диоксихинолина и его физико-химическая характеристика. Мацуура (Tryptophan 中間代謝産物の合成的研究. 第 II報. 4,8-Dihydroxyquinoline の合成及 その理化學的性質について. 松浦泰）, 生化學, Сэйкагаку, J. Japan, Biochem. Soc., 1956, 28, № 3, 147—150 (японск.)

Смесь 70 *г* диэтилового эфира щавелевой к-ты и 45 *г* *о*-анизидина оставляют на 5 дней при 20°, извлекают эфиром, получают диэтиловый эфир α-(*о*-метоксианил)-янтарной к-ты (I), выход 57 *г*, т. пл. 64°. 57 *г* I нагревают при 250° 15 мин., на другой день получают 29 *г* этилового эфира 8-метокси-4-оксихинальдиновой к-ты (II), т. пл. 108° (из воды). 5 *г* II и 100 *г* HJ кипятят 2 часа, растворяют в разб. NH_4OH, осаждают разб. HCl, нагревают со смесью равных кол-в конц. HCl и воды, добавляют 800 *мл* воды, получают 3,8 *г* ксантуреновой к-ты (III), т. пл. 295° (разл.). 0,8 *г* III нагревают при 295° в присутствии порошка Cu, получают 0,35 *г* 4,8-диоксихинолина (IV), т. пл. 305—308° (разл.), полугидрат хлоргидрата IV, т. пл. 295—298° (разл.). Приведены УФ-спектр при различных pH (даны кривые и цифровые значения), а также R_f в различных системах р-рителей и цветные р-ции

(положительные р-ции Эрлиха, Миллона и др.). Сообщение 1 см. РЖХимБх, 1956, 2665. Л. Яновская

11476. **Синтез 3-оксикинуренина. Бутенандт, Хальман, Бекман** (Synthesen des 3-Hydroxy-kynurenins. Butenandt Adolf, Hallmann Günther, Beckmann Rüdiger), Chem. Ber., 1957, 90, № 6, 1120—1124 (нем.)

3-оксикинуренин (I) синтезирован из 2-нитро-3-оксиацетофенона (II) двумя способами. Реакционную смесь 1,87 моля ацетофенона в 600 *мл* конц. H_2SO_4 с 170 *мл* HNO_3 + 272 *мл* конц. H_2SO_4 (т-ра —12, —15°, перемешивание) выливают на лед, получают 3-нитроацетофенон (III), выход 70%. Суспензию 0,91 моля III в 500 *мл* спирта гидрируют над скелетным Ni (80°/110—150 *ат*), выход 3-аминоацетофенона (IV) 78%. Р-р соли диазония из 0,35 моля IV в 100 *мл* воды и 35 *мл* конц. H_2SO_4 + 160 *г* льда + 0,35 моля $NaNO_2$ в 30 *мл* воды вливают по каплям в горячий р-р 65 *г* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в 450 *мл* 1 н. H_2SO_4, поверх которого находится 300 *мл* толуола; водн. слой экстрагируют эфиром, экстракт соединяют с толуолом и извлекают 400—500 *мл* 1 н. NaOH, щел. р-ры подкисляют и экстрагируют эфиром 3-оксиацетофенон (V), выход 82%. Нитрование V проведено двумя методами: а) к р-ру 0,37 моля V в смеси 270 *мл* лед. CH_3COOH и 30 *мл* $(CH_3CO)_2O$ добавляют 0,413 моля $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ в порошке (т-ра +12, +15°, 1 час), выход 6-нитро-3-оксиацетофенона (VI) 13 *г*, т. пл. 148—149° (из бзл.). При конц-ии маточного р-ра VI выделяется 18% II, т. пл. 138° (из бзл.). Последний маточный р-р упаривают досуха, получают 4-нитро-3-оксиацетофенон (VII), выход 320 *мг*, т. пл. 71,5—72.5° (из бзл.-петр. эф.). VI и VII описаны впервые; б) к р-ру 80 *г* V в 235 *мл* конц. H_2SO_4 добавляют смесь 40 *мл* конц. HNO_3 и 32 *мл* конц. H_2SO_4 (—20°), выход II 35—45%. Реакционную смесь 15 *г* II в 100 *мл* абс. спирта с 80 *мл* спирт. р-ра C_2H_5ONa (из 3,8 *г* Na) кипятят 6 час. с 21 *г* $C_6H_5CH_2Cl$ + немного KJ, получают 2-нитро-3-бензилоксиацетофенон (VIII), выход 18 *г*, т. пл. 84° (из эф.-петр. эф.). Суспензию 15 *г* VIII в 30 *мл* $(COOC_2H_5)_2$ (IX) вливают по каплям в р-р 1,45 *г* Na в 50 *мл* абс. спирта (—10°); через 24 часа (0°) подкисляют 2 н. H_2SO_4, добавляют эфир до растворения избытка IX, в осадке этиловый эфир (2-нитро-3-бензилоксибензоил)-пировиноградной к-ты (X), выход 85%, т. пл. 138° (из бзл.). Из 10 *г* X в 250 *мл* спирта и р-ра $NH_2OH \cdot CH_3COOH$ (из 4,2 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ в 40 *мл* спирта) получают α-оксим (XI), выход 95%, т. пл. 139° (из сп.). 2 9 *г* XI в спирте гидрируют над 1,5 *г* скелетного Ni и 0,2 *г* Pd-черни, упаривают в струе N_2, к остатку добавляют 2,2 *г* $Ba(OH)_2$ в 250 *мл* воды, насыщают N_2, встряхивают 2,5 часа и подкисляют 2 н. H_2SO_4 до pH 4; нагревают (70°), удаляют $BaSO_4$, фильтрат доводят до pH 6 и упаривают в вакууме в среде N_2. Выход I 40—45%, т. разл. 238°. К кашице, приготовленной из 180 *г* $(HCOCOO)_2Ba$ и 41 *мл* конц. H_2SO_4 в 110 *мл* лед. CH_3COOH (без доступа влаги, при охлаждении), добавляют 12 *г* II и 30 *мл* $(CH_3CO)_2O$; нагревают 3 дня по 68—70°. разлагают водой, удаляют $BaSO_4$, фильтрат экстрагируют $CHCl_3$, получают (2-нитро-3-оксибензоил)-акриловую к-ту (XII), выход 64%, т. пл. 158° (из воды, бзл. или хлф.). Из 3 ммолей XII и 10 *мл* 15%-ного NH_4OH (20°, 2 дня) после подкисления разб. HCl получают (2-нитро-3-оксибензоил)-аланин (XIII), выход 90%, т. разл. 171—173° (из воды). Суспензию 0,8 ммоля XIII в 100 *мл* воды гидрируют над скелет ым Ni (20°), фильтрат подкисляют разб. HCl и упаривают досуха в среде CO_2, получают I · HCl; при нейтр-ции его водн. р-ра разб. NH_4OH выделяют I, выход 64%. Приведены данные УФ-спектров I. II, VI, VII, XII.

А. Лютенберг

11477. **Синтетическое исследование метаболитов триптофана. Сообщение I. Синтез кинуренамина с помощью сахара. Дзё** (Tryptophan 代謝產物の合成研究. 第一報. Saccharin法による Kynurenamine の合成條件則), 生化學, Сэйгакагу, J. Japan Biochem. Soc., 1956, 27, № 11, 670—671 (японск.)

Из *о*-нитро-β-диметиламинопропиофенона (I) с сахарином получают *о*-нитро-β-сахаринилпропиофенон (II), который восстанавливают до *о*-амино-β-сахаринилпропиофенона (III), последний при гидролизе HCl (к-той) дает дихлоргидрат *о*,β-диаминопропиофенона — кинуренамина (IV), идентичного с препаратом, полученным ранее (РЖХим. 1954, 49911). Из 5 *г* хлоргидрата I 9 *мл* 2 н. NaOH выделяют основание, экстрагируют эфиром, добавляют 3,5 *г* сахарина, отгоняют эфир и кипятят 2 часа с разб. р-ром C_2H_5ONa в спирте, получают 2,4 *г* II, т. пл. 115° (из CH_3OH). 1 *г* II восстанавливают в 10 *мл* CH_3COOH 2,5 *г* $SnCl_2$, 3 *мл* конц. HCl 5—10 мин. при 100°, получают 0,7 *г* III, т. пл. 174° (из ацетона). 0 6 *г* III нагревают в запаянной трубке с 3 *мл* CH_3COOH и 1,8 *мл* конц. HCl 1 час при 150°, получают 0,1 *г* IV, т. пл. 187—188° (из сп.), *Rf* 0,2 (*н*-C_4H_9OH : CH_3COOH : вода, 4 : 1 : 5); пикрат, т. пл. 102°.

Н. Швецов

11478. **Синтез пептидов аргинина, родственных аргининвазопрессину. Гиш, Виньо** (Synthesis of peptides of arginine related to arginine-vasopressin. Gish Duane T., Vigneaud Vincent du), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 13, 3579—3581 (англ.)

В ходе исследования путей синтеза аргининвазопрессина синтезированы дибромгидрат L-пролил-L-аргинилглицинамида (I) и дибромгидрат S-бензил-L-цистеил-L-пролил-L-аргинилглицинамида (II). К хлорангидриду $N_{(\alpha)}$-*п*-нитрокарбобензокси(КБЗ)-L-аргинина (из 0,01 моля к-ты) прибавляют охлажд. р-р 0,01 моля хлоргидрата глицинамида и 0,0215 моля триэтиламина в 15 *мл* диметилформамида, перемешивают при охлаждении 1 час, фильтруют и прибавлением $CHCl_3$ осаждают $N_{(\alpha)}$-*п*-нитро-КБЗ-L-аргинилглицинамид (III). Р-р III в 25 *мл* теплой воды обрабатывают 2,6 *г* пикриновой к-ты в 25 *мл* спирта; при ~20° выпадает пикрат III, выход 50%, т. пл. 165—168° (из 50%-ного сп.), $[\alpha]^{22}D$ —3,8° (*с* 1; ацетон + вода, 4 : 1). Суспензию 10 *г* пикрата III в 75 *мл* CH_3COOH насыщают на холоду HBr и нагревают 1,25 часа при 50—55°, осаждают эфиром дибромгидрат L-аргинилглицинамида (IV), выход ~100% (переосажден эфиром из р-ра в CH_3OH); дипикрат, т. пл. 209—210° (из водн. сп., 8 : 1), $[\alpha]^{21}D$ + 15,9° (*с* 1; ацетон + вода, 1 : 1). По описанному методу (РЖХим, 1953, 4673) из S-бензил-L-цистеина получен S-бензил-N-*п*-нитро-КБЗ-L-цистеин (V), выход 89%, т. пл. 134—135° (из 50%-ной CH_3COOH), $[\alpha]^{22}D$ —47,0° (*с* 1; сп.). К суспензии 0,02 моля V в 100 *мл* абс. эфира прибавляют при охлаждении 4,6 *г* PCl_5, перемешивают 1,25 часа, фильтруют и упаривают в вакууме. Образовавшийся хлорангидрид V промывают гексаном и растворяют в 100 *мл* эфира. К р-ру прибавляют при охлаждении бензиловый эфир пролина (из 0,024 моля хлоргидрата) и 2,8 *мл* триэтиламина в эфире, перемешивают 15 мин. при охлаждении и 1,5 часа при ~20°. Фильтрат промывают 1 н. HCl, водой, 1 н. $NaHCO_3$, насыщ. р-ром NaCl, высушивают над $MgSO_4$, упаривают в вакууме и остаток промывают гексаном, выход бензилового эфира S-бензил-N-*п*-нитро-КБЗ-L-цистеил-L-пролина (VI) 89—98%, не кристаллизуется. Р-р VI в диоксане омыляют 1 н. NaOH (5% избытка) при перемешивании (2—3 часа), подкисляют, экстрагируют смесью эфира с этилацетатом (1 : 1) и промывают 1 н. HCl и водой. После экстракции р-ром $NaHCO_3$, подкисления и извлечения этилацетатом упариванием в вакууме выделяют S-бензил-N-*п*-нитро-КБЗ-L-цистеил-L-пролин (VII), выход 50—85%. Аналогично

VI получен метиловый эфир VII, выход 73—80%; омыление его дает VII с выходом 52%. Аналогично получены метиловый эфир S-бензил-N-КБЗ-L-цистеил-L-пролина (выход 69%) и его омылением (1,5 часа) S-бензил-N-КБЗ-L-цистеил-L-пролин (выход 85%). Кипячением метилового эфира VII с 100%-ным $N_2H_4 \cdot H_2O$ в спирте (1 час) получен гидразид VII, выход 91%, т. пл. 150—151° (из сп.), $[\alpha]^{24}D$ —51,6° (*c* 1; диметилформамид). К р-ру 0,003 моля IV в 5 *мл* диметилформамида прибавляют 0,47 *мл* триэтиламина, перемешивают и прибавлением $CHCl_3$ осаждают монобромгидрат, который высушивают в вакууме над P_2O_5. Затем его растворяют в 5 *мл* диэтилфосфита, прибавляют 0,003 моля VII и 1,55 *г* тетраэтилпирофосфита и перемешивают 30 мин. при 100°. К охлажд. р-ру прибавляют этилацетат, выпавший осадок высушивают в вакууме над P_2O_5 и NaOH и подвергают противоточному распределению в системе бутанол-2 — 0,1%-ная CH_3COOH. Выделяют бромгидрат S-бензил-N-*n*-нитро-КБЗ - L-цистеил-L-пролил-L-аргинилглицинамида (VIII) (константа распределения $K = 1{,}1$; для L-аргинилглицинамида $K = 0{,}2$), лиофилизированием выделяют VIII, выход 59%, аморфный порошок; пикрат, т. пл. 181,5—184,5°, $[\alpha]^{22}D$ —47,7° (*c* 1; ацетон + вода, 4 : 1). VIII обрабатывают HBr аналогично обработке пикрата III (50°, 45 мин.) и получают II, выход ~100%, аморфный гигроскопичный порошок, *pKα*-аминогруппы 6,7. Из 0,002 моля IV и 0,002 моля КБЗ-L-пролина, аналогично описанному для VIII, получен бромгидрат КБЗ-L-пролил-L-аргинилглицинамида (IX) (осажден вместо этилацетата эфиром), ($K = 0{,}6$), выход 65—75%. Аналогично получению II (40—45°, 1 час) из IX получают I, выход 80—84°, p*K'* иминогруппы 8,5; дифлавианат, выход 80%, т. пл. 180° (из водн. сп.), $[\alpha]^{24}D$ —18,2°, (*c* 1, ацетон + вода, 1 : 1).

С. Аваева

11479. Исследования в области синтеза аналогов белков. XII. Приготовление поли-γ-аминомасляной кислоты и поли-γ-аминобутирил DL-аланина. Ногути, Хаякава, Нисимура. XIII. Приготовление поли-δ-аминовалериановой кислоты и поли-δ-аминовалерил DL-аланина. Ногути, Хаякава, Исидзаки, Симотани. XIV. Приготовление поли-ε-аминокапроилглицина, поли-ε-аминокапроил L-лейцина и поли-ε-аминокапроил-α-аминоизомасляной кислоты. Ногути, Эбата, Хаякава, Сайто. XV. Приготовление поли-DL-метионина, поли L-метионина, поли-DL-валина, поли-L-валина и поли-L-фенилаланина. Ногути, Накаяма, Симотани, Хаякава (蛋白類似物質合成法に關する研究. 第12報. ポリ γ アミノ酪酸(ポリピロリドン)およびポリγアミノ ブチリル DL アラニンの合成. 野口順 , 早川忠 男, 西村衛. 第13報. ポリ-δ-アミノバレリアン酸(ポリピペリドソ)お, よびポリ-δ-アミノバレリルーアラニンの合成. 野口順藏 早川忠男, 石崎重信, 下谷忠義. 第 14 報. ポリ ε アミノカプロイル·グリシン, ポリ ε アミノ カプロイル -L-ロイシン, およびポリ-ε-アミノカ プロ イル-α- アミノイソ酪酸の合成. 野口順藏, 江幡光雄, 早川 忠男, 齋藤智夫. 第15報. ポリDL メチ オニソ, ポリL メチオニン, ポリ-L- バリン, ポリDL バリン, およ びポリ-L-フェニルアラニンの合成. 野口順藏, 中山信一, 下谷忠義, 早川忠男), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec, 1956, 77, № 3, 463—466; 466—469; 469—472; 472—475 (японск.)

XII. Осуществлен синтез поли-γ-аминомасляной к-ты (I) и поли-γ-аминобутирил-DL-аланина (II) нагреванием соответствующих N-карботиофениламинокислот по общей схеме: $C_6H_5SCOCl + H_2N—R—COOC_2H_5 \rightarrow C_6H_5SCONH—R—COOC_2H_5 \rightarrow C_6H_5SCONH—R—COOH \xrightarrow{t^\circ} (—NH—R—CO—)_n + nC_6H_5SH + nCO_2$. Обработкой р-ра 40 *г* хлоргидрата этилового эфира γ-аминомасляной к-ты в 150 *мл* CHCl3 при —5° р-ром 5 *г* NH_3 в 200 *мл* $CHCl_3$ выделен этиловый эфир γ-аминомасляной к-ты (III), выход 82,4%. К эфирному р-ру 25,8 *г* III при —5° добавляют по каплям 17 *г* карботиофенилхлорида, перемешивают 30 мин., оставляют на ~12 час. при ~20°, фильтруют, из фильтрата выделяют этиловый эфир N-карботиофенил-γ-аминомасляной к-ты (IV), выход 95,1%, масло. Омыление 25 *г* IV в 156 *мл* ацетона нагреванием с 78 *мл* 10 н. HCl (100°, 30 мин.) привело к N-карботиофенил-γ-аминомасляной к-те (V), выход 66%, т. пл. 110—111°. Смесь 14,8 *г* фталевого ангидрида и 10,4 *г* γ-аминомасляной к-ты нагревают при 150—160° 3 часа и при 180° 1 час, получают фталил-γ-аминомасляную к-ту (VI), выход 94,4%, т. пл. 114° (из бзл.). 0,1 моля VI нагревают с 0,12 моля $SOCl_2$ в 40 *мл* $CHCl_3$ при 40°, упаривают, добавляют 50 *мл* $CHCl_3$ и обработкой при —5° эфирным р-ром III получают этиловый эфир фталил-γ-аминобутирил-γ-аминомасляной к-ты (VII), выход 87,4%, т. пл. 115° (из сп.). 0,05 моля VII нагревают с 0,06 моля 2 н. H_2SO_4 и 30 *мл* лед. CH_3COOH (100°, 30 мин.), получают фталил-γ-аминобутирил-γ-аминомасляную к-ту (VIII), выход 88%, т. пл. 131—132° (из хлф.), 0,094 моля VIII кипятят 1 час с 0,24 моля 16,2 н. водн. р-ра гидразина и 200 *мл* спирта, упаривают в вакууме, нагревают (50°, 10 мин.) с 200 *мл* 2 н. HCl, фильтруют, нейтрализуют р-ром соды, упаривают в вакууме, извлекают горячим спиртом, фильтруют, выпаривают в вакууме, растворяют в безводн. спирте, пускают ток HCl, фильтруют, упаривают, получают хлоргидрат этилового эфира γ-аминобутирил-γ-аминомасляной к-ты (IX), выход 63%, т. пл. 78—85°. Из IX подобно IV получают этиловый эфир N-карботиофенил-γ-аминобутирил-γ-аминомасляной к-ты, выход 71%, т. пл. 127° (из хлф.), а из него подобно VIII получают N-карботиофенил-γ-аминобутирил-γ-аминомасляную к-ту (X), выход 75%, т. пл. 146° (HCl- к-ты). К смеси 0,01 моля V, 20 *мл* $CHCl_3$ и 0,01 моля $(CH_3)_3N$ в эфире при охлаждении добавляют 1,1 *г* $ClCOOC_2H_5$, фильтруют, добавляют эфирный р-р 1,8 *г* метилового эфира DL-аланина, оставляют на 12 час. при ~20°, получают метиловый эфир N-карботиофенил-γ-аминобутирил-DL-аланина, выход 74%, т. пл. 95° (из бзл.), омылением его подобно VII получают N-карботиофенил-γ-аминобутирил-DL-аланин (XI), выход 63%, т. пл. 113° (из этилацетата-эф.). При нагревании (70°, 1500 час.) диоксанового р-ра V образуется I, выход 42%, т. пл. 230° (разл.; мол. в. 15 200, $n = 180$; I, выход 57%, т. пл. 205—210°, мол. в. 16 470, $n = 200$, получается также при нагревании (140°, 100 час.) диоксанового р-ра X; в тех же условиях (140°, 50 час.) XI превращается в II, выход 75%, мол. в. 71 500, $n = 470$.

XIII. Подобно тому, как описано ранее (см. сообщение XII), при нагревании диоксанового р-ра N-карботиофенил-δ-аминовалериановой к-ты (I) при 140° 100 час. образуется поли-δ-аминовалериановая к-та $(C_5H_9ON)_n$, выход 71%, мол. в. 13 100, $n = 130$; в аналогичных условиях (140°, 35 час.) из N-карботиофенил-δ-аминовалерил-DL-аланина (II) получен поли-δ-аминовалерил-DL-аланин $NH(CH_2)_4CONHCH(CH_3)CO]_n$, выход 87%, мол. в. 25 870, $n = 152$. Хлоргидрат этилового эфира δ-аминовалериановой к-ты в $CHCl_3$ обрабатывают при —10° р-ром NH_3 в $CHCl_3$ и выделяют этиловый эфир δ-аминовалериановой к-ты, выход 41.5%; эфирный р-р последнего обрабатывают при —10° карботиофенилхлоридом и получают этиловый эфир N-карботиофенил-δ-аминовалериановой к-ты, выход 73%, т. пл. 75° (из эф.-петр. эф.); омыление его в ацетоне конц. HCl (100°, 30 мин.) привело к I, выход 88%, т. пл. 125° (из петр. эф.). Этиловый эфир N-карботиофенил-δ-аминовалерил-δ-аминовалериановой к-ты (III), выход 16,4%, т. пл. 97—98° (из этилацетата), получен из I путем превращения I в хлорангидрид ($CHCl_3$, $SOCl_2$, 40°) с последующей конденса-

цией с этиловым эфиром δ-аминовалериановой к-ты в эфире при —7°. III омылен 2 н. H_2SO_4-лед. CH_3COOH (100°, 40 мин.) до N-карботиофенил-δ-аминовалерил-δ-аминовалериановой к-ты, выход 93%, т. пл. 152—153° (из сп.). Конденсацией хлорангидрида I с метиловым эфиром DL-аланина (эфирный р-р, —10°; затем ~20°, 30 мин.) получен метиловый эфир N-карботиофенил-δ-аминовалерил-DL-аланина, выход 67,2%, т. пл. 115°, а омылением его 1 н. *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$-лед. CH_3COOH (100°, 40 мин.) получен II, выход 74%, т. пл. 155° (из сп.).

XIV. Нагревание диоксанового р-ра (140°, 100 час.) N-карботиофенил-ε-аминокапроилглицина (I) приводит к образованию поли-ε-аминокапроилглицина $[NH(CH_2)_5 \cdot CONHCH_2CO]_n$, выход 93%, мол. в. 19 300, $n = 114$; аналогично из N-карботиофенил-ε-аминокапроил-L-лейцина (II) (140—145°, 200 час., 160°, 50 час.) образуется поли-ε-аминокапроил-L-лейцин $[NH(CH_2)_5CONHCH(C_4H_9\text{-}и)CO]_n$, выход 56%, мол. в. 22300, $n = 99$, из N-карботиофенил-ε-аминокапроил-α-аминоизомасляной к-ты (III) — поли-ε-аминокапроил-α-аминоизомасляная к-та $[NH(CH_2)_5CONHCO(CH_3)_2CO]_n$, выход 71,1%, мол. в. 34 900, $n = 180$; приведена кривая мутности т-ра, выражающая изменение коллоидного состояния полимера с т-рой. Этиловый эфир N-карботиофенил-ε-аминокапроилглицина, выход 73%, т. пл. 105° (из сп.), получен конденсацией этилового эфира глицина с хлорангидридом N-карботиофенил-ε-аминокапроновой к-ты в эфире при —5°; омыление его обычным способом посредством 2 н. H_2SO_4-лед. CH_3COOH (100°, 40 мин.) дало I, выход 98%, т. пл. 151° (из диоксана). Так же получены этиловый эфир N-карботиофенил-ε-аминокапроил-L-лейцина, выход 91%, жидкость, а из него II, выход 86%, масло. Конденсацией α-аминоизомасляной к-ты с N-карботиофенил-ε-аминокапроилхлоридом при —10° в эфире получен этиловый эфир N-карботиофенил-ε-аминокапроил-α-аминоизомасляной к-ты, выход 84,2%, т. пл. 89° (из этилацетата), а из него III, выход 70,6%, т. пл. 137° (из этилацетата-эф.).

XV. Обычным путем нагреванием диоксанового р-ра N-карботиофенил-DL-метионина (I) при 60—70° 1000 час. получен поли-DL-метионин $(NHCH)C_3HS(CO)_n$, выход 36%, мол. в. 10500, $n = 80$; из N-карботиофенил-L-метионина (II) — поли-L-метионин $(NHCH)C_3H_7S(CO)_n$, выход 57%, мол. в. 23 700, $n = 181$; из N-карботиофенил-DL-валина (III)-поли-DL-валин $(NHCH)C_3H_7(CO)_n$, выход 77%, мол. в. 17600, $n = 177$; из N-карботиофенил-L-валина (IV) — поли-L-валин, выход 86%, мол. в. 12300, $n = 124$; наконец, из N-карботиофенил-I-фенилаланина (V) — поли-L-фенилаланин $(NHCH)CH_2C_6H_5(CO)_n$, выход 56%, $[\alpha]^{18}D$, +24,4° ($CHCl_2COOH$), мол. в. 16 800, $n = 114$. Путями, аналогичными описанным в предыдущих сообщениях, получены этиловый эфир N-карботиофенил-DL-метионина, выход 85%, некристаллизующееся масло; I, выход 90%, т. пл. 99% (из эф.-петр. эф.); этиловый эфир N-карботиофенил-L-метионина, выход 75%, т. пл. 53° (из эф.-петр эф.), $[\alpha]^{18}D$ +38,1° (сп.); II, выход 44,4%, т. пл. 65° (из бзл.), $[\alpha]^{18}D$ +8,9° (сп.); этиловый эфир N-карботиофенил-DL-валина, выход 62%, т. пл. 54° (из эф.-петр. ф.); III, выход 87,5%, т. пл. 121° (из эф.); этиловый эфир N-карботиофенил-L-валина, выход 91,4%, т. пл. 60° (из эф.-петр. эф.), $[\alpha]^{18}D$ +42,9° (сп.); IV, выход 83,6%, т. пл. 115°, $[\alpha]^{17}D$ +6° (сп.); этиловый эфир N-карботиофенил-L-фенилаланина, выход 81%, т. пл. 55—56° (из петр. эф.), $[\alpha]^{17}D$ +14,3° (сп.); V, выход 67%, т. пл. 66°, $[\alpha]^{17}D$ —12,5° (сп.). Сообщение XI см. РЖХим, 1957, 66266.

Л. Яновская

11480. **Синтез 2- и 3-пептидов. Оно** (2～3ペプチドの合成. 小野猛), 生化學, Сэйкагаку, J. Japan. Biochem. Soc., 1955, 27, № 5, 278—283 (японск.)

Из фруктозы (I) в 4 стадии синтезируют DL-2-метилгистидин (II), из которого через фталоил-β-аланил-DL-метилгистидин (III) получают DL-офидин-β-аланил-DL 2-метилгистидин (IV). Из II путем ацилирования и расщепления ацилазой I по Гринштейну (Arch. Biochem. and Biophys., 1952, 39, 108) получают L-2-метилгистидин (V), который превращают в L-офидин (VI) так же, как II в IV. Из гликокола и α-бромкапроновой к-ты получают DL-метилнорлейцилглицин (VII), из $C_6H_5CH_2CHBrCOCl$ (VIII) — фенил-N-метилаланилглицин (IX) и из глицилглицил-DL-валина (X) — DL-лейцилглицилглицилвалин (XI). К суспензии 74 *г* $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ в 500 *мл* воды добавляют 260 *мл* 28%-ного NH_4OH, 52 *мл* 37—40%-ного CH_3CHO и 30 *г* I в 66 *мл* воды. После нагревания (3 часа) оставляют на 12 час. и получают Cu-соль 4(5)-оксиметил-2-метилимидазола (XII — основание), которую разлагают нагреванием (20 мин.) с 15 *мл* конц. HCl и через пикрат выделяют XII, выход 60%; пикрат, т. пл. 187—190°, тригидрат хлоргидрата, т. пл. 138—140° (из ацетона), R_f 0,48 в $CH_3COOH : C_4H_9OH$: вода, 1 : 4 : 5, R_f 0,8 в C_4H_9OH : вода, 5 : 1, R_f 0,75 в смеси лутидин : вода, 3 : 2. При обработке XII $SOCl_2$ получают хлоргидрат 4(5)-хлорметил-2-метилимидазола (XIII), т. пл. 125° (из сп.-эф.). 1 моль XIII добавляют, по каплям за 1 час к 1,3 моля диэтилового эфира ацетаминомалоновой к-ты и 2,3 моля C_2H_5ONa, оставляют на 1 час при 20° и подкисляют 2 н. HCl, получают этиловый эфир 2-ацетамидо-2-карбэтокси-3-2-метилимидазолпропионовой к-ты (XIV), выход 50%, считая на XII; гидрат, т. пл. 120°, R_f 0,85 в $CH_3COOH : C_4H_9OH$: вода, 1 : 4 : 5, R_f 0,92 в C_4H_9OH : вода, 5 : 1, R_f 0,90 в смеси лутидин : вода, 3 : 2. 5 *г* XIV кипятят 6 час. с 70 *мл* конц. HCl, получают дихлоргидрат II, выход 45%. На N-ацетопроизводное II, т. пл. 228°, при pH 7,2, 38°, 12 час., действуют ацилазой I, получают V, (т. пл. 235°, $[\alpha]^{15}D$ —25° (*c* 1; вода)). К 2,16 *г* дихлоргидрата II в 20 *мл* воды при —8° добавляют 1,45 *мл* триэтиламина, затем при —10° 2,6 *г* фталоил-β-аланилхлорида (РЖХим, 1954, 27117) в 12,5 *мл* диоксана и 1,45 триэтиламина, получают III, выход 50%, т. пл. 240°. К р-ру 1,8 *г* III в 7 *мл* воды добавляют 5 молей $N_2H_4 \cdot H_2O$ в 1,6 *мл* спирта и оставляют на 48 час., получают IV. Аналогично получают фталоил-β-аланил-L-2-метилгистидин, т. пл. 235°, $[\alpha]^{12}D$ +9° (*c* 1; вода), и VI, полугидрат, т. пл. 246—248° (из водн.-сп.), $[\alpha]^{12}D$ +36,6° (*c* 1; вода). К р-ру 3,6 *г* гликокола в 29 *мл* 2 н. NaOH добавляют 15 *г* бромангидрида α-бромакапроновой к-ты и 23,5 *мл* 2 н, NaOH. После подкисления 6 н. HCl получают α-бромкапронилглицин, выход 3 *г*, который оставляют при 37° на 48 час. с 12 *мл* 33%-ного метиламина, получают VII, выход 70%, т. пл. 226—227° (из сп.). Из 1 моля $C_6H_5 \cdot CH_2CHBrCOOH$ и 2,8 моля $SOCl_2$ при 40—60° получают VIII, выход 75%, т. кип. 132—133°/12 *мм*. IX получают так же как VII, т. пл. 230° (из сп.). X нейтрализуют 2 н. NaOH, добавляют 1,5 моля бромангидрида α-бромизокапроновой к-ты, нейтрализуют NaOH и после подкисления 6 н. HCl выделяют продукт, дающий при действии NH_3 XI, т. пл. 200° (на ионообменной смоле IR-4B), R_f 0,72 в $CH_3COOH : C_4H_9OH$: воде, 1 : 4 : 5, R_f 0,9 в C_4H_9OH : воде, 5 : 1, R 0,6 в лутидине : воде, 3 : 2.

Н. Швецов

11481. **Исследование в области синтеза аналогов фибриллярных белков. VIII. Синтез 2- и 3-N-карбо-*о*-нитрофенокси-α-аминокислот и их поликонденсация. IX. Синтез и поликонденсация 2- и 3-N-карбо-*n*-крезокси-α-аминокислот. X. Поликонденсация дипептидов с использованием N-карбо-*о*-нитрофеноксиамино кислот. Синтез полиглицил-LD-аланина, поли-DL аланилглицина и поли-D -фенилаланилглицина. Исидзука** (繊維狀蛋白類似物質の合成研究. 第8報. 二, 三のN カルボ -o- ニトロフエノキシ α アミノ酸の合成および重縮合. 第9報. 二, 三の-o- カ ルボ-ん-

クレゾキシ-α-アミノ酸の合成および重縮合. 第10報.N-カルボ -O-ニトロフエノキシアミノ 酸法によるジペプチドの重縮合反應. ポリグリシル DL アラニン, ポリ DL アラニルグリシン, およびポリ-DL-フエニ ルアラニルグリシンの合成. 石塚由雄), DL 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 1, 90—95; № 9, 1426—1429 (японск.)

VIII. Из этиловых эфиров глицина (I), *l*-лейцина (II) и фенилаланина (III) при действии $ClCOOC_6H_4$-NO_2-*o* (IV) (см. сообщение VII, РЖХим, 1958, 8163), получают этиловые эфиры N-карбо-*o*-нитрофеноксипроизводных *o*-$NO_2C_6H_4OCOHNCHRCOOR'$ (V), которые после омыления и нагревания с пиридином в C_6H_6 превращаются в полипептиды (ПО) (NHCHRCO) , где $n = 80—250$. При совместном нагревании V, $R = R' = H$, и V, $R = CH_3$, $R' = H$, получают смешанный ПО (СП). К р-ру 26,5 *г* I в 110 *мл* $CHCl_3$ добавляют при 0° 26 *г* IV в 50 *мл* $CHCl_3$, оставляют на 24 часа при 20°, отфильтровывают $CH_2NH_2COOC_2H_5 \cdot HCl$ и из фильтрата получают V, $R = H$, $R' = C_2H_5$, выход 60%, т. пл. 88—89° (из петр. эф.). 20 *г* V, $R = H$, $R' = C_2H_5$, нагревают 15 мин. с 50 *мл* смеси конц. HCl и CH_3COOH, получают V, $R = R' = H$, выход 67%, т. пл. 109—110° (из этилацетата-петр. эф.). Аналогично, но в эфире, получают V, $R = C_6H_5CH_2$, $R' = C_2H_5$, выход 56%, т. пл. 115—117° (из петр. эф.), V, $R = C_6H_5CH_2$, $R' = H$, выход 81%, т. пл. 143—145°, V, R = *изо*-C_4H_9, $R' = C_2H_5$ (L-форма), выход 76,5%, V, R = *изо*-C_4H_9, $R' = H$, выход 80%, т. пл. 79—80°, $[\alpha]^{21,5}D$ —36,9° (*c* 1,5; в безводн. сп.). 0,96 *г* V, $R = R' = H$, нагревают 54 часа при 60° с 3,16 *г* пиридина в 28 *мл* C_6H_6, получают полиглицин, ПО, R = H, $n = 250$, выход 99%, η 0,163 (25°). Так же, но после 72 час. нагревания при 80°, получают ПО, $R = C_6H_5CH_2$, $n = 120$, выход 74%, η 0,177 (30°); ПО, R = *изо*-C_4H_9, $n = 80$, выход 55,5%. η 0,140, и СП, выход 96%, η 0,163 (25°).

IX. Из I, II, III и этилового эфира α-аминомасляной к-ты с $ClCOOC_6H_4CH_3$-*n* (VI) получают этиловые эфиры N-карбо-*n*-крезоксипроизводных *n*-$CH_3C_6H_4OCO$-$NHCHRCOOR'$ (VII), которые омыляют и нагревают с пиридином в C_6H_6, получают ПО, $n = 100—210$. К 29 *г* I в 80 *мл* $CHCl_3$ при 0° добавляют 25 *г* VI в 50 *мл* $CHCl_3$ и оставляют на 24 часа, получают VII, *R* = H, $R' = C_2H_5$, выход 63%, т. пл. 54—55°, который при омылении 15 мин. 20 *мл* смеси конц. HCl и CH_3COOH дает VII, $R = R' = H$, выход 73%, т. пл. 128—129°. Аналогично, но в эфире, при т-ре от —5 до —2° получают VII, $R = C_4H_9$, $R' = C_2H_5$, (L-форма), выход 87%; VII, $R = C_4H_9$, $R' = H$, выход 96%, т. пл. 73—74°, $[\alpha]^{21,5}D$ —22° (*c* 1, сп.); VII, $R = C_6H_5CH_2$, $R' = C_2H_5$, выход 84%, т. пл. 129—130°; VII, $R = C_6H_5CH_2$, $R' = H$, выход 99%, т. пл. 149—150°; VII, $R = R' = C_2H_5$, выход 96%, т. пл. 76—78°; VII, $R = C_2H_5$, $R' = H$, выход 80,6%, т. пл. 133—134°. 0,6 *г* VII, $R = R' = H$, нагревают с 2,27 *г* пиридина в 20 *мл* C_6H_6 1200 час. при 60°, получают ПО, R = H, $n = 180$. Аналогично, получают ПО, $R = C_4H_9$, $n = 100$; $R = C_6H_5CH_2$, $n = 120$; $R = C_2H_5$, $n = 210$. Н. Ш.

X. Нагреванием (60—70°, 90 час.) N-карбо-*o*-нитрофеноксиглицил-DL-аланина (VIII) в смеси C_5H_5N с C_6H_6 получен полиглицил-DL-аланин, выход 18,2%, мол. в. 13 300 (вода); в тех же условиях из N-карбо-*o*-нитрофенокси-DL-аланилглицина (IX) за 240 час. получен поли-DL-аланилглицин (X), выход 36,2%, мол. в. 28 500 (вода); при ведении процесса в диоксане (60°, 160 час.) получен X, выход 30,4%, мол. в. 25 500 (вода); наконец, из N-карбо-*o*-нитрофенокси-DL-фенилаланилглицина (XI) получен поли-DL-фенилаланилглицин, выход 9,5% (C_5H_5N-вода, 70°, 160 час.), мол. в. 10 000 ($CHCl_2COOH$), или 7,7% (диоксан, 60°, 200 час.), мол. в. 20 700 ($CHCl_2COOH$). К р-ру 60 *г* *o*-ни рофенола в 350 *мл* насыщ. фосгеном толуола при —10° медленно добавляют 70 *г* диметиланилина, перемешивают при 10° 1,5 часа, получают $ClCOOC_6H_4NO_2$-*o*, выход 75%, т. кип. 128—129°/5 *мм*. К 4,8 *г* N-карбо-*o*-нитрофеноксиглицина в 50 *мл* безводн. эфира при 0° добавляют 4 *г* PCl_5, перемешивают 30 мин., фильтруют, выпаривают в вакууме, растворяют в 15 *мл* $CHCl_3$ и при —5°, добавляют р-р 6 *г* этилового эфира-DL-аланина в 50 *мл* эфира, перемешивают 30 мин. при —5°, 30 мин. при ∼20°, получают маслянистый этиловый эфир VIII, выход 56%, его омыляют кипячением в 25 *мл* ацетона с 12 *мл* 6 н. HCl 30 мин. и получают VIII, выход 34,4%, т. пл. 133—134°. Аналогично получены этиловый эфир IX, выход 74,9%, масло; IX, выход 21,8%, т. пл. 105—106°; этиловый эфир XI, выход 79,5%, масло; XI, выход 17,2%, т. пл. 151—152°. Л. Я.

11482. Катализируемое металлами расщепление фосфопротеидов. Баман, Трапман, Шюграф (Metallkatalytische Spaltung von Phosphoproteiden. Bamann Eugen, Trapmann Heinz, Schuegraf Auguste), Chem. Ber., 1955, 88, № 11, 1726—1730 (нем.)

Казеин, вителлин, фосфопептон и фосфорнокислые эфиры серина и треонина способны расщепляться при каталитич. воздействии металлов. Сравнением наиболее активных ионов, церия и лантана, установлено, что первые значительно более активны в случае гидролиза фосфорнокислых эфиров серина и треонина; напротив, при дефосфорилировании казеина, вителлина и фосфопептона более сильное действие оказывают ионы лантана. Стойкость эфирной связи фосфорнокислых эфиров оксиаминокислот к действию H^+-ионов, их неустойчивость к действию OH^--ионов и прямо противоположное поведение фосфорнокислых эфиров глицерина при действии на них щелочей и соответственно кислот должны найти объяснение в электронной теории хим. связей. Резюме авторов

11483. Синтез аналогов аминонуклеозида из пуромицина. Различные заместители в положении 6 пуринового ядра. Голдман, Марсико, Анджир (The synthesis of analogs of the aminonucleoside from puromycin: variants at the 6-position of the purine moiety. Goldman Leon, Marsico Joseph W., Angier Robert B.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 16, 4173—4175 (англ.)

Получены различные аналоги аминонуклеозида, входящего в состав пуромицина. 9-(2′,5′-ди-О-бензоил-3′-дезокси-3′-фталимидо-β-D-рибофуранозил)-6-хлорпурин (I) (т. пл. 100—105°) образуется с 64%-ным выходом из хлормеркурпроизводного 6-хлорпурина (II) и 2,5-ди-О-бензоил-3-дезокси-3-фталимидо-β-D-рибофуранозилхлорида в кипящем ксилоле. Из II и 3-ацетамидо-1-О-ацетил-2,5-ди-О-бензоил-3-дезокси-*D*-рибофуранозы в присутствии $TiCl_4$ получают смесь 9-(3′-ацетамидо-2′,5′-ди-О-бензоил-3′-дезокси-α- и β-рибофуранозил)-6-хлорпуринов (III). При нагревании I и III с первичными аминами (100°, CH_3OH, запаянная трубка) происходит замещение хлора на аминную группу и удаление защитных групп, кроме 3′-ацетильной. I и III аналогично реагируют с вторичными аминами, однако фталильная группа полностью в этом случае не удаляется и образуются моноацильные производные IV. Фталильный остаток удаляют при кипячении IV с первичными аминами. Получены: (Ia) ($R = N(CH_3)_2$,

I $R^1 = Cl$, $R^2 = C_6H_5CO$, $R^3 = R^4 =$ = фталил III $R^1 = Cl$, $R^2 = C_6H_5CO$, $R^3 = H$, $R^4 = CH_3CO$ IV $R^1 = N(AlK)_2$, $R^2 = R^3 = H$, $R^4 = COC_6H_4$-$CON(AlK)_2$

$R_2 = R_3 = R_4 = H$), выход 68%, т. пл. 214—216°, $[\alpha]^{25}D$ —23,9° (*c* 2; вода); (Iб) ($R_1 = NHCH_3$, $R_2 = R_3 = R_4 = H$), β-анамер, выход 84%, т. пл. 230—231°, $[\alpha]^{25}D$ —26,9° (*c* 1; вода); (Iв) ($R_1 = N(C_2H_5)_2$, $R_2 = R_3 = R_4 = H$), выход 69%, т. пл. 181,5—183°, $[\alpha]^{25}D$ —48,6° (*c* 1;

сп.); (IIIа) ($R_1 = NHCH_3$, $R_2 = H$), α-аномер, выход 15%, т. пл. 257—258° (1/4 моля H_2O, разл.), $[\alpha]^{28}D$ +114° (*c* 1; вода), β-аномер, выход 26%, т. пл. 229—230° (1/4 моля H_2O, разл.), $[\alpha]^{28}D$ —2,0° (*c* 1; вода); (IIIб) ($R_1 = N(CH_3)_2$, $R_2 = H$), β-аномер, выход 52%, т. пл. 186—189°, $[\alpha]^{25}D$ —8,1° (*c* 2; пиридин); (IIIв) ($R_1 = N(C_2H_5)_2$, $R_2 = H$), β-аномер, выход 47%, т. пл. 214,5—215°, $[\alpha]^{24,5}D$ —26,0° (*c* 0,7; сп.). При гидролизе ($Ba(OH)_2$) смеси аномеров IIIа образуется с выходом 4% β-аномер Iб. Из IIIв (β) под действием $Ba(OH)_2$ получают с выходом 62% Iв. Наибольшей активностью против *Trypanosoma equiperdum* обладает 6-диэтиламинонуклеозид. З. Шабарова

11484. **Дальнейшие исследования в области выделения и идентификации производных мускарина. Баленович, Брегант, Штефанац** (Further characterization and isolation studies in the muscarine series. Balenović K., Bregant N., Štefanac Z.), Croast. chem. acta, 1957, 29, № 1, 45—48 (англ.; рез. сербо-хорв.)

При сравнительном испытании катионитов с целью отделения мускарина (I) от больших кол-в холина лучшие результаты дала описанная ранее ионообменная хроматография на смоле дауекс 50×80 (Moore S., Stein W. H., J. Biol. Chem., 1948, 176, 367). В этих условиях можно разделить смеси неочищ. хлоргидратов четвертичных оснований, выделенных из *A. muscaria* L. Ионит (200—400 меш) обрабатывают последовательно 8 н. HCl, водой, 2 н. NaOH и 1,5 н. HCl. 250 *г* ионита загружают в колонку (1,7×62 *см*) и промывают 1,5 н. HCl 48 час. (скорость тока 4 *мл/час*). С той же скоростью пропускают через колонку р-р оснований (20 *мг* в 20 *мл* воды). Для вымывания служит 2,5 н. HCl. I получают выпариванием содержащих его фракций досуха. 34,3 *мг* хлоргидрата I растворяют в 4 *мл* воды, подкисляют CH_3COOH (лакмус), прибавляют 0,1 *M* водн. р-ра $(C_6H_5)_4BNa$ до прекращения появления мути и оставляют стоять (0°, 24 часа), отфильтровывают, промывают несколькими каплями разб. CH_3COOH и высушивают в высоком вакууме (~20°, ~12 час.), выход бортетрафенил-I (II) 79%, т. пл. 172—173° (из ацетона-воды); одна OH-группа (по методу Стодола). Ацетилированием бортетрафенилхолина (Marquardt P., Vogg G., Z. physiol. Chem., 1952, 291, 143) с последующей лиофилизацией получен бортетрафенилацетилхолин. Приведена кривая ИК-спектра II. См. также РЖХим, 1956, 13043 и 32626. С. Топштейн

11485. **Выделение октадекатриен-8,10,12-овой кислоты из масла семян ноготков. Мак-Лейн, Кларк** (The isolation of octadec-8 : 10 : 12-trienoic acid from marigold-seed oil. McLean John, Clark A. H.), J. Chem. Soc., 1956, March, 777—778 (англ.)

Экстракцией 1308 *г* мелко раздробленных семян шотландских ноготков (*Calendula officinalis*) петр. эфиром выделяют 219 *г* масла, которое на основании ~56% УФ-спектра (приведены данные) содержит триеновой к-ты с сопряженной системой двойных связей. 34 *г* масла кипятят (0,5 часа) в р-ре 13,6 *г* KOH в 140 *мл* спирта в присутствии 0,7 *г* серы. Выделяют 1,7 *г* сполна-*транс*-октадекатриен-8,10,12-овой к-ты (I), т. пл. 77—78° (из сп. и петр. эф.). Строение I подтверждено УФ-спектром, гидрированием над скелетным Ni в этилацетате в стеариновую к-ту; окислением щел. р-ром $KMnO_4$ в гексановую к-ту (идентифицирована в виде *n*-бромфенацилового эфира, т. пл. 72°) и пробковую к-ту, т. пл. 138—139° (из бзл.); *n*-бромфенациловый эфир, т. пл. 145°; фенациловый эфир, т. пл. 108°, а также образованием аддукта (II) с малеиновым ангидридом, т. пл. 71° (из петр. эф.). Таким образом I аналогична β-элеостеариновой к-те (полностью *транс*-октадекатриен-9,11,13-овая к-та). Последняя может быть получена изомеризацией α-элеостеариновой к-ты (*цис-транс-транс*-изомер) при обработке щелочью в присутствии серы. По-видимому, аналогичная изомеризация имеет место и при выделении I. Приведены также данные УФ-спектра II. Г. Сегаль

11486. **Превращение хинной кислоты в ненасыщенное соединение типа шикиминовой кислоты. Греве, Бютнер, Бурмейстер** (Überführung der Chinasäure in ungesättigte Verbindungen vom Typ der Shikimisäure. Grewe R., Büttner H., Burmeister G.), Angew. Chem., 1957, 69, № 1-2, 61 (нем.)

Широко распространенная в растениях хинная к-та (I) близка по свойствам к шикиминовой к-те (II) (3,4,5-триоксициклогексен-1-овая-1 к-та), являющейся важным промежуточным продуктом при синтезе ростовых в-в, и может быть переведена в родственное II соединение: хлорангидрид тетраацетата I с $NaBH(OCH_3)_3$ дает тетраацетат соответствующего спирта (выход 72%, $[\alpha]^{20}D$ —45° (сп.)) (свободная OH-группа у $C_{(1)}$ кольца), который с $POCl_3$ в C_5H_5N образует с отщеплением воды тетраацетат шикиминового спирта [3,4,5-триокси-1-оксиметилциклогексена (III)], выход 94%, масло, $[\alpha]^{20}D$ —151° (сп.). III омыляют, тритилируют, ацетилируют и получают тритиловый эфир триацетата III, т. пл. 177°. Последний превращается в триацетилшикиминовый спирт (выход 80%, масло, $[\alpha]^{20}D$ —176° (в сп.), при окислении дающий с выходом 68% триацетильное производное II, метиловый эфир, т. пл. 115° $[\alpha]^{20}$ *D* —136° (CH_3OH). В. Зеленкова

11487. **Выделение олефиновых компонентов анакардовой кислоты из жидкости оболочки индийских орехов акажу путем низкотемпературной кристаллизации. Йедданапалли, Пол** (Isolation of the olefinic components of anacardic acid from Indian cashew-nut shell-liquid by low temperature crystallisation. Yeddanapalli Lourdu M., Paul V. J.), Chem. Age India, 1957, 8, № 1, 89—92 (англ.)

Анакардовая к-та (АК) низкотемпературной 3-ступенчатой кристаллизацией из ацетона, CH_3OH и петр. эфира разделена на компоненты (приведены название в-ва, процентное содержание в АК, степень чистоты в %, т. пл. в °C): 1-окси-2-карбокси-3-пентадецилбензол, 4, 100, 88—89; 1-окси-2-карбокси-3-(пентадецен-8′-ил)-бензол, 15, 100, 48—49; 1-окси-2-карбокси-3-(пентадекадиен-8′,11′-ил)-бензол, 44,97, 24—25, $n^{28}D$ 1,5246; 1-окси-2-карбокси-3-(понтадекатриен-8′,11′,14′-ил)-бензол (в оригинале ««2-карбокси» пропущено. *Реф.*), 37,90, жидкость, $n^{28}D$ 1,5332. Приведена подробная схема кристаллизации АК, даны таблицы физ. свойств и процентного содержания промежуточных фракций (см. РЖХим, 1956, 13045; 1957, 48146). Г. В.

11488. **Строение бревифолинкарбоновой кислоты. Шмидт, Эккерт** (Die Konstitution der Brevifolincarbonsäure. Schmidt Otto Th., Eckert Rudolf), Z. Naturforsch., 1956, 11b, № 12, 757—758 (нем.)

Доказано синтезом, что бревифолинкарбоновая к-та (I) является β-карбонилкарбоновой к-той (см. РЖХим, 1956, 78261). При р-ции Na-соли бромтриметилгалловой к-ты с диэтиловым эфиром мононатрийциклопентадиондикарбоновой к-ты получают этиловый эфир изомерной I α-карбонилкарбоновой к-ты (см. РЖХим, 1956, 48201) $C_{18}H_{18}O_8$ (II), т. пл. 134—135°. Действием HCl в CH_3OH II превращают в метиловый эфир $C_{17}H_{16}O_8$, т. пл. 125°, не идентичный с метиловым эфиром I, т. пл. 166—167°. Последний получен р-цией метилового эфира диазотированной аминотриметилгалловой к-ты с циклопентенолонкарбоновой к-той (РЖХим, 1956, 78262) с последующим действием CH_2N_2. Т-ры плавления исправлены. А. Лютенберг

11489. О синтезе глюкогенкванина. Земплен, Мештер, Моцар (Über die Synthese von Glykogenkwanin. Zemplén G., Mester L., Móczár E.), Acta chim. Acad. sci. Hung., 1957, 10, № 4, 369—371 (нем.; рез. русск., англ.)

При ацетилировании 4,4 *г* сакуранина $(CH_3CO)_2O$ в абс. спирте (~20°, 24 часа) образуется его пентаацетат (I), выход 5,4 *г*, т. пл. 198° (из сп.). Из 4,52 *г* I и 1,1 *г* Br_2 в $CHCl_3$ (0°, УФ-облучение) получен 3-бром-I, $C_{32}H_{33}O_{15}Br$ (II), выход 1,8 *г*, т. пл. 172—174° (из сп.). При нагревании 1,8 *г* II в 40 *мл* спирта с 14 *мл* 15%-ного р-ра NaOH (5 мин.) происходит омыление с одновременным отщеплением HBr и образуется глюкогенкванин (5-глюкозид генкванина), выход 0,5 *г*. С. Давыдова

11490. Синтез α-мономиколата глицерина. Дефе, Ледерер (Synthèse d'un α-monomysolate de glycérol. Defaye J., Lederer E.), Bull. Soc. chim. biol., 1956, 38, № 11, 1301—1304 (франц.; рез. нем., англ.)

Синтезирован α-мономиколевый эфир глицерина, $C_{91}H_{182}O_6 \pm 5CH_2$ (I), идентичный с эфиром, найденным в воске бацилл туберкулеза. Природный I омылен, к-та переведена в К-соль; при нагревании ее с 1,2-изопропилиден-3-*n*-толуолсульфонилглицерином в формамиде (72 час., 130—140°) получен 1,2-изопропилиден-3-миколоилглицерин (II), очищ. хроматографированием на SiO_2-геле (с вымыванием эф.-бзл.; 1 : 1), выход 90%, т. пл. 38—39°. При растворении II в эфире + конц. HCl (1 : 1) образуется I, выход колич., т. пл. 45—46° (из эф. + CH_3OH), $[\alpha]D$ +9,3° (±1,5°). Приведены кривые ИК-спектров I — синтетич. и природного. Предыдущее сообщение см. РЖХимБх, 1957, 16441. А. Верещагин

11491. Химическое исследование *Wedelia calendulacea*. Часть I. Структура веделолактона. Говиндачари, Нагараджан, Пай (Chemical examination of *Wedelia calendulacea*. Part I. Structure of wedelolactone. Govindachari T. R., Nagarajan K., Pai B. R.), J. Chem. Soc., 1956, March, 629—632 (англ.)

Из 3 *кг* зеленых листьев *Wedelia calendulacea* экстракцией 90%-ным спиртом, содержащим 2% CH_3COOH, извлекают 1,5 *г* в-ва $C_{16}H_{10}O_7$, названного авторами веделолактоном (I), т. пл. 327—330° (разл.; из CH_3OH); триацетат I, т. пл. 235—237° (из CH_3COOH); трибензоат I, т. пл. 267—269° (из 2-этоксиэтанола). I содержит ненасыщ. δ-лактонный цикл (доказано

III R=H; V R=CH_3 — II

ИК-спектром), метилирование I с помощью $(CH_3)_2SO_4$ приводит к три-O-метилведелолактону (II), т. пл. 247° (из CH_3COOH). Омылением II спирт. р-ром KOH получают три-O-метилведеловую к-ту (III) с т. пл. 237—240° (из сп.), лактонизующуюся в II при кипячении со спирт. р-ром HCl или при нагревании. Обработкой III эфирным р-ром CH_2N_2 приготовляют метиловый эфир (IV) тетра-O-метилведеловой к-ты (V), т. пл. 166—167° (из CH_3OH), который при гидролизе дает V, т. пл. 225—228° (из сп.-CH_3COOH). При нагревании V при 240—260° (2 часа) происходит декарбоксилирование; последующая сублимация при 150—160°/0,01 *мм* дает 5,6-диметокси-2-(2,4,6-триметоксифенил)-бензофуран (VI), т. пл. 145° (из эф.). Озонированием VI при 0° в $CHCl_3$ получают 6-(2,4,6-триметоксибензоилокси)-вератровый альдегид (VII), т. пл. 159—160° (из CH_3OH); 2,4-динитрофенилгидразон VII, т. пл. 280—282° (разл.; из CH_3COOH); семикарбазон VII, т. пл. 213—215° (разл.; из разб. CH_3COOH); производное VII с димедоном (VIII), т. пл. 171° (из разб. CH_3OH). Гидролиз VII приводит к 6-оксивератровому альдегиду (IX), т. пл. 105° (из петр. эф.), и к 2,4,6-триметоксибензойной к-те, т. пл. 143° (разл.; из бзл.). Фенилгидразон IX, т. пл. 139—140° (из петр. эф.); производное IX с VIII имеет т. пл. 191—193° (из разб. CH_3OH); O-метильное производное IX, т. пл. 113—114° (из воды); бензоат IX, т. пл. 100° (из петр. эф.). При попытке деметилировать I кипячением с 48%-ной HBr выделяют веделовую к-ту, т. пл. 333° (разл.; из разб. сп.). Нагревание I с щел. р-ром H_2O_2 приводит к нейтр. фенольному и кислому в-вам. Последнее дает *n*-бромфенациловый эфир с т. пл. 209—211° (из этилацетата). Приведены данные об ИК-спектрах I, IV и VII и данные об УФ-спектрах IV, VI и VII. Г. Сегаль

11492. Химическое исследование *Wedelia calendulacea*. Часть II. Положение метоксигруппы в веделолактоне. Говиндачари, Нагараджан, Пай, Партхасаратхи (Chemical investigation of *Wedelia calendulacea*. Part II. The position of the methoxyl group in Wedelolactone. Govindachari T. R., Nagarajan K., Pai B. R., Parthasarathy P. C.), J. Chem. Soc., 1957, Febr., 545—547 (англ.)

Доказано положение CH_3O-группы в веделолактоне (I, см. предыд. реф. ф-ла II, R' = H). Этилирование I с помощью $(C_2H_5)_2SO_4$ или C_2H_5J приводит к три-O-этилведелолактону (II), т. пл. 200—201° (из сп.-CH_3COOH или сп.-ацетона), который при гидролизе спирт. р-ром KOH дает три-O-этилведеловую к-ту (III), т. пл. 195—197° (из разб. CH_3OH). При нагревании (220—240°, 2 часа) III лактонизуется в II. Метиловый эфир III, т. пл. 127—128° (из CH_3OH), при гидролизе спирт. р-ром KOH переходит в три-O-этил-O-метилведеловую к-ту (IV), т. пл. 183—185° (из CH_3OH). Декарбоксилирование IV (220—240°, 3 часа) и сублимация при 180°/0,1—0,5 *мм* приводят к 5,6-диэтокси-2-(2-этокси-4,6-диметоксифенил)-бензофурану, т. пл. 92—94° (из петр. эф.). Озонированием последнего при 0° в $CHCl_3$ получена 4,5-диэтокси-(2-этокси-4,6-диметоксибензоилокси)-бензальдегид (V), т. пл. 133—134° (из CH_3OH); 2,4-динитрофенилгидразон V, т. пл. 256—258° (из CH_3COOH). При гидролизе спирт. р-ром KOH V дает 4,5-диэтокси-2-оксибензальдегид (VI), т. пл. 52—54° (из петр. эф.). Кислое в-во, полученное при гидролизе V, декарбоксилируется в процессе выделения с образованием 1-этокси-3,5-диметоксибензола, т. пл. 42—43° (из петр. эф.). Обработка VI C_2H_5J приводит к 2,4,5-триэтоксибензальдегиду, т. пл. 94—95° (из петр. эф.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 200—201° (из CH_3COOH). Восстановлением V $LiAlH_4$ в эфире получают 2-этокси-4,6-диметоксибензиловый спирт (VII), т. пл. 76—77° (из петр. эф.), и 2-окси-4,5-диэтоксибензиловый спирт (VIII); дибензоат VIII, т. пл. 159—160° (из бзл.-CH_3OH). VII приготовляют встречным синтезом: из метилового эфира 2-окси-4,6-диметоксибензойной к-ты, этилирование которого с помощью C_2H_5J приводит к метиловому эфиру 4,6-диметокси-2-этоксибензойной к-ты, т. пл. 56° (из 20%-ного сп.). Последний при восстановлении $LiAlH_4$ в эфире дает VII. Аналогично синтезируют 4-этокси-2,6-диметоксибензиловый спирт, т. пл. 70—71° (из петр. эф.). Г. Сегаль

11493. Химическое исследование *Wedelia calendulacea*. Часть III. Синтез три-O-метилведелолактона. Говиндачари, Нагараджан, Партхасаратхи (Chemical examination of *Wedelia calendulacea*. Part III. Synthesis of tri-O-methylwedelolactone. Govindachari T. R., Nagarajan K., Parthasarathy P. C.), J. Chem. Soc., 1957, 548—551 (англ.)

Описан синтез три-O-метилведелолактона (I, см. реф. 11491, ф-ла II) и лактона 2-O-оксифенилбензофуран-

карбоновой-3 к-ты (II). Кипячением (6 час.) 8,5 *г* *о*-$HOC_6H_4COOCH_3$ с хлорангидридом *о*-метоксифенилуксусной к-ты (из 10 *г* к-ты) в C_6H_6 в присутствии 1 *г* Mg получают 15 *г* метилового эфира *о,о'*-метоксифенилацетоксибензойной к-ты (III), т. кип. 184—186°/0,8 *мм*, т. пл. 80° (из разб. сп.). 6,4 *г* III прибавляют к суспензии 0,5 *г* Na в парафине при 240—250° и нагревают 1 час, получают 4-окси-3-*о*-метоксифенилкумарин (IV), выход 1,3 *г*, т. пл. 176° (из разб. сп.); ацетат IV, т. пл. 204—205° (из CH_3COOH). При применении в этой р-ции избытка Na и при 280° происходит деметилирование с образованием 4-окси-3-*о*-оксифенилкумарина (V), т. пл. 253° (из разб. сп.). При нагревании 1 *г* IV с 5 *г* $C_5H_5N \cdot HCl$ (VI) (в токе N_2, 220°, 6 мин.) также получают 0,6 *г* V. При этом происходит частичная дегидратация с образованием 0,2 *г* II, т. пл. 181—182° (сублимация при 135—140°/1 *мм*; из CH_3OH). При нагревании (220°) IV с VI в течение 40 мин. или при нагревании V при 280° (2 часа) образуется один только II. Ацетилированием 10 *г* хинона при 40—50° (15 мин.) с помощью $(CH_3CO)_2O$ в присутствии конц. H_2SO_4 получают 20—22 *г* 1,2,4-триацетоксибензола (VII), т. пл. 97° (из сп.). 30 *г* VII в 60 *мл* CH_3OH и 105 *мл* $(CH_3)_2SO_4$ обрабатывают при 25—30° р-ром 90 *г* NaOH в 90 *мл* воды, выделяют 15 *г* 1,2,4-триметоксибензола (VIII) с т. кип. 247°/760 *мм*. Нагреванием (100°, 4,5 часа) смеси 15 *г* VIII, 10 *г* $HCON(CH_3)_2$ и 9 *мл* $POCl_3$ приготовляют 14,6 *г* азарилового альдегида, т. пл. 115° (из воды). Последний обрабатывают гиппуровой к-той по ранее описанному методу (Takei и др., Ber., 1932, 65, 1047). Полученный азлактон (3,5 *г*) кипятят с р-ром 5,6 *г* NaOH в 35 *мл* воды, получают 1,8 *г* 2,4,5-триметоксифенилпировиноградной к-ты (IX), т. пл. 192—194° (разл.; из сп.). Нагреванием 7 *г* оксима IX, т. пл. 128—130° (разл.; из воды), с 5 *мл* $(CH_3CO)_2O$ синтезируют 2,4,5-триметоксибензилцианид (X), выход 4,2 *г*, т. пл. 88,5° (из 50%-ного сп.). Через р-р 2 *г* X и 1,4 *г* безводн. флороглюцина в сухом эфире в присутствии 0,8 *г* безводн. $ZnCl_2$ пропускают (0°, 5 час.) ток сухого HCl. Выпавший осадок кипятят (2 часа) с водой и получают 1,5 *г* 2,4,6-триоксифенил-2,4,5-триметоксибензилкетона, т. пл. 208—209° (из водн. сп.). Метилирование 1 *г* последнего $(CH_3)_2SO_4$ приводит к 0,8 *г* 2-окси-4,6-диметоксифенил-2,4,5-триметоксибензилкетона (XI), т. пл. 144—145° (из сп.). Нагреванием (20 мин., 100°) 0,2 *г* XI с 5 *мл* $(C_2H_5)_2CO_3$ в присутствии 0,3 *г* Na-пыли получают 4-окси-5,7-диметокси-3-(2,4,5-триметоксифенил)-кумарин (XII), выход 0,13 *г*, т. пл. 272° (из сп. и водн. CH_3COOH); ацетат XII, т. пл. 240° (из CH_3COOH); 4-O-метильное производное XII, т. пл. 185° (из водн. сп.). Нагревание 0,2 *г* XII с 3 *г* VI (ток N_2, 240—250°, 40 мин.) приводит к в-ву, которое после метилирования CH_3J дает 20 *мг* I, т. пл. 247—248° (из CH_3COOH-сп.), идентичного природному продукту. Приведены кривые УФ-спектров I, II и данные об УФ-спектрах XII. Г. Сегаль

11494. **4-аллилвератрол из *Anemopsis californica*. Хортон, Пол** (4-allylveratrole from *Anemopsis californica*. Horton W. J., Paul E. G.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 9, 2264—2266 (англ.)

Измельченные корневища *Anemopsis californica* перегоняют с паром, дистиллат насыщают NaCl и экстрагируют эфиром; полученное масло (8,7 и 7,3%) перегоняют при 23 *мм* через колонку. Из фракции с т. кип. 144—151° выделяют $C_{11}H_{14}O_2$ (I), т. кип. 146,5°/29 *мм*, $n^{25}D$ 1,52925, d_4^{25} 1,028. Фракцию с т. кип. 141—143° перегоняют еще раз и гидрируют над PtO_2 в абс. спирте, из продукта р-ции получают $C_{12}H_{18}O_2$, т. кип. 164—164,5°/66 *мм*, $n^{25}D$ 1,5131. Из остатка выделяют $C_{11}H_{16}O_2$ (II), т. кип. 143—144°/29,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,5125, d_4^{25} 0,9969. Исходное масло окисляют $KMnO_4$ в пиридине, образуется вератровая к-та. Проведена р-ция CH_3MgJ с 3,4-диметоксипропиофеноном в C_6H_6; из продукта р-ции с т. кип. 147—167°/18—20 *мм* выделяют 2-(3,4-диметоксифенил)-2-бутен (III), т. кип. 163°/27 *мм*, $n^{25}D$ 1,5507, d_4^{25} 1,040. III гидрируют в спирте над 5%-ным Pd/C, продукт р-ции превращают во *втор*-2-бутил-4,5-диметоксибензолсульфонамид, т. пл. 120,2—122° (из водн. сп.). Для определения характера бутильной группы в гидрированном масле *Anemopsis* синтезирован ряд 3,4-диметоксифенилалкилкетонов (РЖХим, 1955, 31572). Приведены алкил, выход в %, т. пл. и т. кип. в °С: этил, 97,9, 54,5—60,5; *н*-пропил, 91, 54,4—55,2 (из водн. сп. и лигр.); оксим, т. пл. 73,3—74,5° (из водн. сп. и петр. эф. с последующей возгонкой при 0,1 *мм*); изопропил, 87,3, т. кип. 117—126/0,1—0,7 *мм*; семикарбазон (СК), 146,5—148°; изобутил, 91,6. т. кип. 134,5/0,37 *мм*; получен маслянистый оксим и СК, т. пл. 183,4—185,7°. Восстановление по Клемменсену приводит к соответствующим 4-алкилвератролам. Приведены значения алкила, выход в %, т. кип. в °С, $n^{25}D$, d_4^{25} полученных в-в: *н*-пропил (IV), 84,4, 147,5/34 *мм*, 1,5150, 1,006; *н*-бутил (V), 73, 156—156,5/28 *мм*, 1,5121, 0,9918; изобутил (VI), 81,3, 150—151/31 *мм*, 1,50935, 0,9848; изоамил (VII), 68,3, 168—169/34 *мм*, 1,50735, 0,9795. Приготовлены 2-алкил-4,5-диметоксибензолсульфонамиды; приведены значения алкила и т. пл. в °С: *н*-пропил (из гидрированного масла *Anemopsis*), 169,6—170,8; *н*-пропил, 166—170 (не испр.); оба препарата идентичны; *н*-бутил, 135—135,4; изобутил, 152,7—153,7; изоамил, 164,6—166,8. Приведены УФ-спектры I, II, III, IV, V, VI, VII. Т-ры плавления исправлены. А. Лютенберг

11495. **Синтез лепрапиновой кислоты и строение пинастровой кислоты. Миттал, Сешадри** (Synthesis of leprapinic acid and constitution of pinastric acid. Mittal O. P., Seshadri T. R.), J. Chem. Soc., 1956, June, 1734—1735 (англ.)

При гидролизе динитрила α-*о*-метоксифенил-α'-фенилкетипиновой к-ты (0,5 *г*, смесью $H_2SO_4 + CH_3COOH$, затем $(CH_3CO)_2O$) получают дилактон 2-метоксипульвиновой к-ты, выход 0,5 *г*, т. пл. 172—173° (из C_6H_6), который метанолизом превращают в лепрапиновую к-ту, т. пл. 159—160° (из CH_3OH). При этом происходит раскрытие лишь того цикла дилактона, который связан с замещ. бензольным ядром. Следовательно, и пинастровая к-та (I), синтезированная из дилактона 4-метоксивульпиновой к-ты (II-к-та), является II, а не 4'-метоксивульпиновой к-той, как считалось ранее. Для доказательства этого конденсируют 0,7 *г* I с 0,5 *г* *о*-фенилендиамина (III) в присутствии 25 *мл* NN-диметиланилина (4 часа, 200—210°). Получают 0,3 *г* 2-(α-2-бензимидазолил - 4 - метоксибензилиден) - 3 - окси-5-оксо-4-фенилфурана, т. пл. 292—293°, который гидролизуют в 2,4'-метоксибензилбензимидазол, т. пл. 165—166°, идентичный с продуктом конденсации *п*-метоксифенилуксусной к-ты с III. И. Матвеева

11496. **Красящие вещества коры сосны *Ponderosa*. Часть II. Синтез пинокверцетина и пиномирицетина. Мани, Рамантхан, Венкатараман** (The colouring matters of *Ponderosa* pine bark. Part II. A synthesis of pinoquercetin & pinomyricetin. Mani R., Ramanathan V., Venkataraman K.), J. Scient. and Industr. Res., 9156, (B—C) 15, № 9, B490—B495 (англ.)

Из 14 *г* ω-метокси-C-метилфлорацетофенона (I) действием 27,6 *г* *п*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ и 75 *г* K_2CO_3 в ацетоне (кипячение, 5 час.) синтезируют 6-окси-ω-метокси-5-метил-2,4-дитозилоксиацетофенон (II), выход 12,6 *г*, т. пл. 123° (из CH_3OH). 10 *г* II метилированием $(CH_3)_2SO_4$ (III) превращают в ω, 6-диметокси-5 метил-2,4-дитозилоксиацетофенон, выход 10 *г*, т. пл. 118° (из сп.), гидролизом 9 *г* которого (кипячение с 10%-ным спирт. р-ром KOH, 1 час) получают 2,4-диокси-ω, 6-ди-

метокси-5-метилацетофенон (IV), выход 0,4 *г*, т. пл. 137° (из бзл.-гексана). Вторичное метилирование 0,2 *г* IV действием III дает 2-окси-ω-4,6-триметокси-5-метилацетофенон (V), выход 0,16 *г*, т. пл. 92° (из гексана). Смесь 0,08 *г* V, 1 *г* вератрового ангидрида и 0,15 *г* вератрата калия нагревают (190—195°, 6 час.), экстрагируют спиртом; после кипячения продукта р-ции с р-ром KOH в спирте (1 час) и последующего метилирования (действием III) получают пентаметиловый эфир пинокверцетина (VI), выход 0,05 *г*, т. пл. 164° (из CH_3OH), менее устойчивая форма, т. пл. 156°. Смесь 5 *г* I, 11,25 *г* хлорангидрида триметилгалловой к-ты, 30 *г* K_2CO_3 и 150 *мл* ацетона кипятят 4 часа, отгоняют р-ритель, добавляют 500 *мл* воды, в р-ре 3,3′,4′,5′-тетра-О-метилпиномирицетин (VII), выход 0,8 *г*, т. пл. 272° (из этилацетата); в осадке 1,5 *г* 7-триметилгаллового эфира VI, т. пл. 200° (из CH_3COOH), при гидролизе образует VII; общий выход VII 20%. При деметилировании VI действием HJ (к-ты) или $AlBr_3$ образуется пиномирицетин. Конденсацией 5 *г* I и 10 *г* вератроилхлорида (как при синтезе VII) получают 3,3′,4′-три-О-метиловый эфир пинокверцетина (VIII), выход 0,9 *г*, т. пл. 264° (из CH_3OH), и его 7-вератроиловый эфир, выход 0,5 *г*, т. пл. 210° (из CH_3COOH). Метилированием VIII получен VI. При деметилировании VIII кипячением с HJ (к-той) образуется 8-метилкверцетин, т. пл. 290° (из CH_3OH), а при действии на VIII $AlBr_3$ в бензоле (кипячение, 3 часа) — пинокверцетин; пентаацетат, т. пл. 200—201° (из этилацетата) (см. РЖХим, 1956, 78264). Часть I см. РЖХим, 1958, 8178. Э. Козлов

11497. Изошекангенин и синтез 4-оксикумаринов. Гилберт, Мак-Гукин, Робертсон (Isoshekkangenin and the synthesis of 4-hydroxycoumarins. Gilbert A. H., McGookin A., Robertson Alexander), J. Chem. Soc., 1957, Aug., 3740—3745 (англ.)

Показано, что изошекангенин $C_{15}H_9O_5OCH_3$ не идентичен ни 4,5,4′-триокси-7-метокси-, ни 4,7,4′-триокси-5-метокси-3-фенилкумарину, как предполагалось ранее (J. Chinese Chem. Soc., 1947, 15, 26). Выдвинут новый общий метод синтеза 4-оксикумаринов, включая и полиоксипроизводные, при котором вместо $CO(OC_2H_5)_2$ и Na (Boyd, Robertson, J. Chem. Soc., 1948, 174) используют $ClCOOCH_3$ и K_2CO_3; выходы 75—85%. Получены следующие производные 3-фенилкумарина (ФК), исходя из соответствующих бензилкетонов (т. пл. в °C): 4,5,7,4′-тетраокси-ФК, 334—336°, тетраацетат, т. пл. 196—198° (из сп.) 4,5,7-триокси-4′метокси-ФК, 308—310; триацетат, т. пл. 208—210° (оба из водн. сп.); 4,7-диокси-5,4′-диметокси-ФК, т. пл. 258—260, диацетат, т. пл. 207—209° (оба из сп.); 4-окси-5,7,2′-триметокси-ФК, 246—247 (из водн. CH_3COOH), ацетат, т. пл. 185—188 (из сп.); 4,5,7-триокси-2′-метокси-ФК, 306—308 (из водн. сп.); триацетат, т. пл. 200—201° (из сп.); 4,7-диокси-5,2′-диметокси-ФК, 264—266 (из этилацетата); диацетат, т. пл. 226—227° (из сп.); 4-окси-5,7,3′-триметокси-ФК, 179—180° (из водн. CH_3COOH); ацетат, т. пл. 168—170° (из сп.); 4,5,7-триокси-3′-метокси-ФК, 296—297° (из водн. сп.); триацетат, т. пл. 210—212° (из сп.); 4,5,7-триокси-2′,4′-диметокси-ФК, 305—307°; триацетат, т. пл. 223—224° (оба из сп.), 4-окси-5,7,3′,4′-тетраметокси-ФК, 200—202; ацетат, т. пл. 184—185° (оба из сп.); 4,7-диокси-5,3′,4′-триметокси-ФК, 262—265°; диацетат, т. пл. 238—240° (оба из сп.); 4,5,7-триокси-3′,4′-диметокси-ФК, 298—299; триацетат, т. пл. 218—220° (оба из водн. сп.); 4-окси-5,7-диметокси-3′,4′-метилендиокси-ФК, 234—235; ацетат, т. пл. 188—189° (из сп.); 4,7-диокси-5-метокси-3′,4′-метилендиокси-ФК, 281—283; диацетат, т. пл. 218—220° (оба из сп.); 4,5,7-триокси-3′,4′-метилендиокси-ФК, > 330; триацетат, т. пл. 216—218° (оба из сп.); 4-окси-5,7,2′,4′-тетраметокси-ФК, 210—212; ацетат, т. пл. 203—205° (оба из сп.); 4,7-диокси-5,2′,4′-триметокси-ФК, 272—273; диацетат, т. пл. 229—230° (оба из сп.); 4-окси-5,7,4′-триметокси-ФК, 243—245°; ацетат, т. пл. 177—178° (оба из сп.); 4,7,4′-триокси-5-метокси-ФК, 316—318; триацетат, т. пл. 200—202° (оба из сп.); 4,5,4′-триокси-7-метокси-ФК, 300—302; триацетат, т. пл. 206—208° (оба из сп.); 4-окси-5,7-диметокси-ФК, 204—205; ацетат, т. пл. 168—170° (оба из сп.); 4,5,7-триокси-ФК, 278—280° (из этилацетата-бзл.); триацетат, т. пл. 209—210° (из сп.); 4,7-диокси-5-метокси-ФК, 292—293; диацетат, т. пл. 224—225° (оба из сп.); 4,4′-диокси-5,7-диметокси-ФК, 280—282; диацетат, т. пл. 212—214° (оба из сп.). Синтезированы также: 4,5,7-триокси-3-метилкумарин, 288—290°; триацетат, т. пл. 180—182° (оба из сп.); 5,7,4′-триметоксиизофлавон и, гидрированием последнего, 2,3-дигидро-5,7,4-триметоксиизофлавон, 154—155 (из водн. CH_3OH). В качестве исходных в-в синтезированы кетоны (К) (т. пл. в °C): 2,6-диокси-4-метоксифенил-4-оксибензил-К, 247—249 (из водн. CH_3OH); бензил-2,4-диокси-6-метоксифенил-К, 145—146 (из водн. CH_3OH); 3-метоксибензил-2,4,6-триоксифенил-К, 168—169° (из CH_3OH); 2-окси-4,6-диметоксифенил-3-метоксибензил-К, 66—67° (из CH_3OH); 2,4-диметоксибензил-2-окси-4,6-диметоксифенил-К, 136—137° (из CH_3OH); 2,4-диокси-6-метоксифенил-2,4-диметоксибензил-К, 169—171° (из водн. CH_3OH); 3,4-диметоксибензил-2,4,6-триоксифенил-К, т. пл. 184—186 (из водн. CH_3OH); 3,4-диметоксибензил-4,6-диметоксифенил-К, 101—103 (из CH_3OH); 2,4-диокси-8-метоксифенил-3,4-диметоксибензил-К, 179—180 (из этилацетата-бзл.); 2-окси-4,6-диметоксифенил-3,4-метилендиоксибензил-К, 98—99 (из CH_3OH); 2,4-диокси-6-метоксифенил-3,4-метилендиоксибензил-К, 143—144° (из CH_3OH). В. Некрасов

11498. Новый синтез 6-тиоктовой (DL-α-липоевой) кислоты. Сегре, Витербо, Паризи (A new synthesis of 6-thioctic acid (DL-α-Lipoic Acid). Segre Augusto, Viterbo René, Parisi Giovanni), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 13, 3503—3505 (англ.)

Смесь 29 *г* циклогексанона, 85 *г* пирролидина (I) и 200 *мл* C_6H_6 кипятят с водоуловителем (1,5 час.) до отделения 6 *мл* воды; р-р концентрируют в вакууме для удаления избытка I, остаток растворяют в 150 *мл* C_6H_6 и добавляют при кипячении 37,5 *г* $BrCH_2COOC_2H_5$, получают этиловый эфир циклогексанон-2-уксусной к-ты (II), выход 71%, т. кип. 131—134°/13 *мм*, $n^{23}D$ 1,4564, 2,4-динитрофенилгидразон (ДКФГ), т. пл. 126°. При кипячении р-ра 38,5 *г* II, 14,5 *г* этиленгликоля и 50 *мг* n-$CH_3C_6H_4SO_2OH$ в толуоле (3 час.) из II образуется его этиленкеталь, $C_{12}H_{20}O_4$ (III), выход 88%, т. кип. 145—147°/13 *мм*, $n^{23}D$ 1,4630. При действии 2,4-динитрофенилгидразина (IV) дает ДНФГ II. Восстановлением III посредством $LiAlH_4$ получен этиленкеталь 2-оксиэтилциклогексанона (V), выход 96%, т. кип. 148—150°/13 *мм*, $n^{23}D$ 1,4822, с IV дает ДНФГ 2-оксиэтилциклогексанона, т. пл. 145—146,5°. При действии на III Na в спирте выход V 90%. Ацетат V, выход 91%, т. кип. 152°/13 *мм*, $n^{27}D$ 1,4632. При кипячении 2 *г* ацетата V с 75 *мг* n-$CH_3C_6H_4SO_2OH$ в 20 *мл* ацетона (1 час) образуется 2-ацетоксиэтилциклогексанон (VI), выход 90%, т. кип. 142—146°/15 *мм*, $n^{20}D$ 1,4565; ДНФГ, т. пл. 109—111°. Действием на VI избытка CH_3COOH (комнатная т-ра, 24 час.) получают лактон 6-окси-8-ацетоксиоктановой к-ты (VII), выход 65%, т. кип. 126—130°/0,5 *мм*, $n^{23}D$ 1,4595. При кипячении 2,2 *г* VII с 6,5 *г* $CS(NH_2)_2$ и 8,66 *г* 57%-ной HJ-к-ты (36 час.) с последующим гидролизом 35 *мл* 30%-ного р-ра KOH, кипячение 12 час. в темноте, в атмосфере N_2 образуется 6,8-дитиолоктановая к-та (VIII), выход 80%, т. кип. 180°/1,5 *мм* (т-ра бани), $n^{22}D$ 1,5225. Окисле

нием VIII обычным методом получена 6-тиоктовая к-та (IX) с выходом 19%, считая на циклогексанон. Приведены данные ИК-спектров II, III, V, ацетата V, VI, VII, VIII и IX и УФ-спектры IX. В. Быховский

11499. **Активные компоненты** ***Digenea Simplex*** **Ag. и родственные соединения. X. XI. Синтез продуктов расщепления каиновой кислоты и родственных соединений** (1). **Сугава, Санно, Курита.** (2) **Нава, Накамори, Мацуока** (海人草有効成分ならびに關連化合物の研究. 第 10 報. 第 11 報. Kainic Acid の分解成績體およびその關連化合 物の合成. その1. 須川利 男, 三野安, 栗田章, その2. 那波慶男, 中守律夫, 松岡敏 郎), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, 75, № 7, 845—850, 850—853 (японск.; рез. англ.)

X. Найден способ получения 1-амино-3-метилизобутанона-2 (I) с хорошим выходом. I конденсируют с этил. эфиром щавелевоуксусной к-ты, получают 2-карбокси-3-этоксикарбонил-4-изоприпилпиррол (II), т. пл. 146°. II нагреванием с р-ром KOH превращают в 2-карбокси-4-изопропилпиррол (III), т. пл. 186° (разл.). II декарбоксилируют и омыляют р-ром NaOH в 3-карбокси-4-изопропилпиррол (IV), т. пл. 124—125°. При сухой перегонке III образуется β-изопропилпиррол (V), т. кип. 80°/24 *мм*. V идентифицирован с пирролом, полученным Уэно сухой перегонкой каиновой к-ты с натронной известью или Zn-пылью. Установлено, что пирролкарбоновая к-та, образующаяся при гидролизе пирокола, идентична III. I конденсируют с $CH_3COCH_2COOC_2H_5$ в 2-метил-3-этоксикарбонил-4-изопропилпиррол, который омыляют NaOH в 2-метил-3-карбокси-4-изопропилпиррол (VI). При сухой перегонке VI образуется 2-метил-4-изопропилпиррол (VII). Приведены кривые ИК-спектров III, IV, VI, VII. Резюме авторов

XI. К 14,2 *г* $(CH_3)_2CHCOCH_2COOC_2H_5$ в 11,4 *мл* лед. CH_3COOH при 0° добавляют по каплям 6,2 *г* $NaNO_2$ в 13 *мл* воды, размешивают 3 часа при 0°, оставляют стоять 3 часа. Продукт р-ции экстрагируют эфиром, встряхивают с 70 *мл* 5%-ного NaOH. NaOH-слой подкисляют 30%-ной H_2SO_4 (по конго красному), экстрагируют эфиром и перегоняют $(CH_3)_2CHCOC(=NOH)$-$COOC_2H_5$ (VIII), выход 18 *г*, масло. К 13 *г* VIII в 28 *мл* лед. CH_3COOH и 8,4 *г* $CH_3COCH_2COOC_2H_5$ при 63—65° добавляют порциями 13,5 *г* Zn-пыли (100°, 1,5 часа). Р-р фильтруют горячим. Охлажд. фильтрат выливают в 250 *г* ледяной воды. Осадок отфильтровывают, сушат и обесцвечивают в C_2H_5OH. Полученное соединение отфильтровывают, промывают 50%-ным C_2H_5OH и получают 2,4,3,5-$CH_3((CH_3)_2CH)(C_2H_5OOC)_2$-$C_4HN$ (IX), т. пл. 116°. 18 *г* $(CH_3)_2CHCOCH_2COOC_2H_5$ в 85 *мл* CH_3COOH при 5—10° обрабатывают 8 *г* $NaNO_2$ в 15 *мл* воды, выдерживают 12 час., затем обрабатывают 14,8 *г* $CH_3COCH_2COC_2H_5$ и 17 *г* Zn-пыли, далее как обычно, получают 11,7 *г* IX, т. пл. 116°. 8 *г* IX при 35—40° добавляют по каплям к 16 *мл* конц. H_2SO_4, размешивают 30 мин., выливают в 150 *г* ледяной воды, экстрагируют эфиром. Остаток после удаления эфира в 40 *мл* 10%-ного KOH фильтруют. Фильтрат подкисляют 10%-ной H_2SO_4, экстрагируют эфиром. Остаток после удаления эфира обрабатывают петр. эфиром, получают VI, выход 3 *г*, т. пл. 134° (из C_6H_6). 3 *г* VI при сухой перегонке дают светло-желтое масло, которое после растворения в эфире дает VII, выход 1,6 *г*, т. кип. 84°/15 *мм*, при стоянии на воздухе становится коричневым и образует кристаллы с т. пл. 129°. 1 *г* VII при окислении 100 *мл* 30%-ной H_2SO_4 и 4,1 *г* CrO_3 в обычных условиях дает $(CH_3)_2CHCOCONH_2$, выход 100 *мг*, т. пл. 107°. Из выпаренного маточного р-ра получают изопропилмалеинимид, выход 50 *мг*, т. пл. 83°. IX при щел. и при кислотном гидролизе омыляется и декарбоксилируется в α-положении, образуя VI в отличие от 2-метил-4-пропил-3,5-диэтоксикарбонилпиррола и от пиррола Кнорра.

Chem. Abstrs, 1956, 50, № 6, 4120. K. Kitsuta

11500. **Синтез птеридина, относящегося к фактору роста** ***Crithidia fasciculata.*** **Паттерсон, Милстри, Стокстад** (The synthesis of a pteridine required for the growth of Crithidia fasciculata. Patterson E. L., Milstrey R., Stokstad E. L. R.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 22, 5868—5871 (англ.)

Конденсацией 5-дезокси- L -арабинозы (I) с сульфатом 2,5,6-триамино-4-оксипиримидина (II) синтезирован 2-амино-4-окси-6-(1,2-диоксипропил-(L-*эритро*))-птеридин (III), идентичный описанному ранее биоптерину (см. РЖХимБх, 1957, 15964). I получен гидролизом метил-5-дезокси- L -арабинофуранозида (IV), или ацетилированием диэтилмеркапталя L-рамнозы (V) в диэтилмеркаптальтетраацетат L-рамнозы (VI), окисленный надфталевой к-той в L-арабо-3,4,5-триацетокси-1,1-*бис*-(этансульфонил)-гексен-1 (VII), превращенный по Фишеру в I. Строение III подтверждено окислением $KMnO_4$ в продукт, имеющий ИК-спектр, совпадающий с 2-амино-4-окси-6-карбоксиптеридином. Идентичность III и биоптерина доказана совпадением их ИК- и УФ-спектров и биологич. активности и одинаковым отношением к титрованию HJO_4. К р-ру 0,32 *г* V в 270 *мл* пиридина постепенно приливают при —10° 3,8 моля $(CH_3CO)_2O$, смесь оставляют на 2 часа при —10°, затем на 2 часа при 20°, выливают в 20 *л* ледяной воды, продукт растворяют в 0,1 *л* CH_3OH, к теплому р-ру приливают воду, оставляют на 18 час. при 4° и получают VI, выход 90%, т. пл. 60-62°, $[\alpha]^{26}D$ —42,1° (*с* 2,1; CH_3OH). К 0,057 моля VI в 0,2 *л* эфира приливают (1 час, —5°) 20%-ный избыток надфталевой к-ты, смесь оставляют на 1 час при 0°, затем на 18 час. при 20°, отгоняют эфир, остаток извлекают $CHCl_3$, отгоняют р-ритель, продукт, полученный от 5 операций, растворяют в 1 объеме *н*-C_4H_9OH, оставляют на 7 дней при 4° и отделяют VII, выход 41%, т. пл. 101—102° (из *н*-C_4H_9OH), $[\alpha]^{26}D$ —36,9° (*с* 1,1; CH_3OH). 0,135 моля VII в 1 *л* CH_3OH и 50 *мл* $N_2H_4 \cdot H_2O$ оставляют на 20 час. при 20°, отгоняют CH_3OH, остаток смешивают с 0,5 *л* воды, извлекают $CHCl_3$, водн. р-р кипятят 2,5 часа с 350 *мл* C_6H_5CHO и 5 *г* C_6H_5COOH, извлекают $CHCl_3$, затем эфиром, пропускают через катионный и анионный ионообменники, р-р концентрируют и получают I, выход 35%. 6 *г* IV нагревают 30 мин. с 0,01 н. HCl, добавляют 0,08 моля CH_3COONa, 0,077 моля H_3BO_3 и вавесь 0,043 моля II в 35 *мл* воды, вытесняют воздух N_2, добавляют 0,04 моля $N_2H_4 \cdot H_2O$, нагревают 12 час. при 100° в токе N_2, оставляют на 2 часа при 0°, продукт растирают с 0,8 *л* насыщ. р-ра $CaCl_2$, фильтруют, р-р нагревают до 50°, постепенно приливают 5%-ный р-р $(CH_3COO)_2Zn$ до pH 9, отделяют осадок, р-р хроматографируют на магнезол — целите 545, 1 : 4, вымывая водой, затем на дауекс-50 и вымывают 2 н. HCl III, выход 0,04—0,055 *г*, $[\alpha]^{26}D$ —52° (*с* 54; 0,1 н. HCl). Д. Витковский

11501. **Исправленные молекулярные формулы кукурбитацинов. Риветт, Хербштейн** (Revised molecular formulae for the cucurbitacins. Rivett D. E. A., Herbstein F. H.), Chemistry and Industry, 1957, № 13, 393 (англ.)

С помощью лучей Рентгена (приведены параметры решеток) установлены мол. ф-лы: кукурбитацина A $C_{32}H_{46}O_9$ (*d* 1,242); $C_{32}H_{48}O_8$ (*d* 1,251); $C_{32}H_{50}O_8$ (*d* 1,230); элатерина $C_{32}H_{48}O_8$ (*d* 1,258) (РЖХим, 1956, 75079). Эти в-ва содержат CH_3CO-группу и являются тритерпеноидами. При действии щелочи на элатерин образуются не только экбаловая к-та $C_{26}H_{38}O_7$ и CH_3COOH, но и ацетоин, по-видимому, в результате ретро-альдольной конденсации. А. Лютенберг

11502. О природных дубильных веществах. XXV. О связи валоневой кислоты в дубильном веществе из валонеи. Выделение (—)-октаметилвалоневой к-ты и (—)-гексаметоксидифеновой кислоты. Шмидт, Грюневальд (Über natürliche Gerbstoffe XXV. Über die Bindung der Valoneasäure im Valonea-Gerbstoff. Isolierung der (—)-Octamethyl-Valoneasäure und der (—)-Hexamethoxy-Diphensäure. Schmidt Otto Th., Grünewald Herbert H.), Liebigs Ann. Chem., 1957, 603, № 1-3, 183—188 (нем.)

Валоневая к-та (I) находится в дубильном экстракте валонеи в открытой форме, а не в виде ее лактона, что является результатом длительного нагревания дубильных экстрактов с разб. HCl при их приготовлении. Описано выделение октаметиловых эфиров левовращающей формы I (Iа) и рацемата I (Iб), а также (—)-2,3,4,2′,3′,4′-гексаметоксидифенилдикарбоновой-6,6 к-ты (II) из метилированного дубильного экстракта валонеи (МДЭ) «Valonex» (дубильный экстракт Valonea) извлекают ацетоном, отгоняют при 40° р-ритель, 2 *г* продукта растворяют в 50 *мл* ацетона или CH_3OH и 2 *мл* воды, многократно обрабатывают при 5° эфир. р-ром CH_2N_2, отгоняют р-ритель, повторяют метилирование и получают МДЭ. 15 *г* МДЭ растворяют в 150 *мл* теплого CH_3OH, кипятят 2 часа с 150 *мл* 2 н. метанольного р-ра KOH, отгоняют CH_3OH, постепенно заменяя его водой, подкисляют при 5° разб. (1 : 1) HCl, фильтруют и получают р-р (А) и осадок, который растворяют в 0,2 *л* кипящей CH_3COOH, отгоняют CH_3COOH, остаток растирают с водой, продукт растворяют в CH_3OH, обрабатывают избытком эфир. р-ра CH_2N_2, через 2 часа отгоняют р-ритель, в-во растворяют в CH_3OH, фильтруют, заменяют CH_3OH на $CHCl_3$, продукт (Б) хроматографируют на Al_2O_3 и вымывают очищ. $CHCl_3$-фракцию (а), $[\alpha]D$ —25° (*c* 1; CH_3OH) затем неочищ. $CHCl_3$-фракцию (б), $[\alpha]D$ —18° (*c* 1; CH_3OH). 2 *г* фракции (а) растворяют в 50 *мл* CH_3OH, кипятят 1 час с 50 *мл* 2 н. метанольного р-ра KOH, отгоняют CH_3OH, заменяя его водой, р-р подкисляют HCl, из осадка извлекают эфиром триметилгалловую к-ту (III), т. пл. 168°, и в остатке получают рацемат гексаметоксидифеновой к-ты (IV), т. пл. 238°; кислый фильтрат извлекают эфиром, к эфир. р-ру приливают петр. эфир и получают II, выход 1,5 *г*, т. пл. 161° (из водн. CH_3OH), вторичная, т. пл. 240°, $[\alpha]^{20}D$ —25,2 ± 1,5° (*c* 1,05; сп.), $[\alpha]^{20}D$ —127 ± 2° (*c* 1,25; 0,1 н. р-р NaOH). Р-р А извлекают эфиром, отгоняют р-ритель, остаток метилируют CH_2N_2. хроматографируют на Al_2O_3 продукт гидролизуют 2 н. р-ром KOH в CH_3OH и получают II, выход 1,5 *г*. 0,5 *г* II метилируют р-ром CH_2N_2, продукт растворяют в $CHCl_3$, хроматографируют на Al_2O_3 и получают диметиловый эфир II, выход 0,35 *г*, т. пл. 68—70°, $[\alpha]^{20}D$ —37,8 ± 1 (*c* 0,7; сп.). Продукт Б исчерпывающе извлекают неочищ. $CHCl_3$, перегоняют при 0,05 *мм*, в отгоне получают метиловый эфир III, выход 0,05 *г*, и диметиловый эфир IV, т. пл. 90°, остаток растворяют в $CHCl_3$, повторно хроматографируют на Al_2O_3 продукт кипятят 30 мин. с 4 *мл* 2 н. р-ра KOH в CH_3OH, отгоняют р-ритель, остаток подкисляют и получают Iб, выход 50 *мг*, т. пл. 249° (из водн. CH_3OH). 0,5 *г* фракции (б) повторно хроматографируют на Al_2O_3, продукт гидролизуют и выделяют Iа, $[\alpha]^{20}D$ —23,4 ± 1° (*c* 1,1; CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ —40,4° (*c* 0,5; 0,1 н. NaOH). Все т-ры плавления исправлены. Сообщение XXIV см. РЖХим, 1957, 63511. Д. В.

11503. Изучение нейтральных составных частей китайского лекарства. Цзинь-Го-Лань. *Calystigia hydraceae.* **Хуан Вэй-юань, Чжу Жэнь-хун** (金果欖中性物的研究. 黃維垣, 朱任宏), 化學學報, Хуасюэ сюэбао, Acta chim. sinica, 1957, 23, № 3, 210—214 (кит.; рез. англ.)

Нейтральное соединение, выделенное из китайского растения Цзинь-Го-Лань. *Calystiqia hydraceae* (Convolvulaceae), идентифицировано с колумбином, горькой составной частью корней коломбо, *Jatrorrhiza palmata*, Miers (Menispermaceae). Резюме авторов

11504. Химия дубильных веществ сосновой коры. Эндрес (Über die Chemie des Gerbstoffes der Fichtenrinde. IV. Mitteilung. Endres Horst), Leder, 1957, 8, № 9, 222—229 (нем.; рез. франц., исп. англ.)

Обзор. Библ. 39 назв. Л. А.

11505. Ксантоны, встречающиеся в природе. Исэда (天然キサントン化合物. 伊勢田陵), 化學の領域, Кагаку-но рёики, J. Japan. Chem., 1957, 11, № 6, 52—59 (японск.)

Обзор. Л. А.

11506 Д. Синтез некоторых лактонов, близких к амбретолиду. Вольф (Synthèse de quelques lactones voisines de l'ambréinolide. Wolff Robert-Etienne. Thèse, ingr.— doct., Fac. sci. Univ. Paris, 1955, 93 p., ill.) (франц.)

11507 Д. Изучение строения фриделина и диптерокарпола. Такахаси (Études structurales: la friedeline et le diptérocarpol. Takahashi Takeyoshi. Thèse, doct. univ., Fac. sci Univ. Paris, 1956, 54 p., ill.) (франц.)

11508 Д. Алкалоидоподобные свойства β,β′-дихлордиэтилсульфида по сравнению с некоторыми близкими химическими веществами. Кордье (Propriétés alcaloidiques du sulfure d'ethyle dichlore comparaison avec certaines molecules chimiquement apparentées. Cordier Geneviève. Thèse, doct sci. natur., Fac. sci. Univ. Lyon, 1955, 129, xxi p.) (франц.)

11509 Д. Об акубозиде, хромогене глюкозида. Шасло (Sur l'aucuboside, chromogène glucosidique. Chaslot Maurice. Thèse, doct. Univ. Paris, Fac. pharmac. Univ. Paris. Paris, 1955, 100 p., ill.) (франц.)

11510 Д. I. Опыты получения цианэтиловых эфиров и эфиров псевдомочевины из производных глюкозы. II. 5-ацилоксазол. Вильд (I. Versuche zur Darstellung der Cyannäthyläther und Pseudoharnstoffäther von Glucosederivaten. II. 5-Acyloxazole. Wild Helmut. Diss., Dokt. Naturwiss., Techn. Hochsch. Stuttgart, 1956, 52 S.) (нем.)

См. также: Углеводы и родств. соед. 4103Бх, 4683Бх. Терпены 12203, 12266, 12370. Стероиды 10033, 12301—12303; 4533Бх. Алкалоиды 12289. Витамины 12291; 4374Бх, 4464Бх, 4465Бх. Антибиотики 12306; 4550Бх, 4552Бх, 4556Бх, 4570Бх, 4576Бх. Аминокислоты и белки 12195; 4190Бх, 4192Бх, 4202Бх, 4708Бх. Др. природн. в-ва 11308; 4738Бх.

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ
ХИМИЯ

Рефераты 11511—12177 | № 4 | 25 февраля 1958 г.

III

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ
(Часть 1)

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Редакторы *В. И. Елинек, Н. А. Ширяева*

11511. **Английская химическая промышленность; проблемы и достижения. Флек** (Our chemical industry: some achievements — some problems. Fleck Alexander), Chem. Ind. and Engng, 1957, 8, № 6, 34—38, 64 (англ.)

Проанализирована кривая роста продукции английской хим. пром-сти по сравнению с кривой валовой продукции Англии за период 1907—1953 гг. Э. Штейнер

11512. **Эксплуатация не используемых в настоящее время ресурсов и использование побочных продуктов [в химической промышленности]. Нагаи** (末利用資源と副産物の利用. 永井彰一郎), 化學工業, Кагаку когё, Chem. Ind. (Japan), 1956, 7, № 9, 2—5 (японск.)

11513. **Исследование переменных величин промышленных химических процессов. Ланг** (Investigating chemical plant process variables. Lange Henry B.), Chem. Engng Progr., 1957, 53, № 6, 304—307 (англ.)

На примере процесса каталитич. гидрирования рассматривается проблема исследования технологич. процессов. Приводятся рекомендации по способу определения миним. числа опытов, необходимых для исследования. Для обработки опытных данных предлагается использовать статистич. метод, применение которого иллюстрируется примерами. В. Коган

ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Редакторы *В. А. Жужиков, Б. Г. Лукьянов, В. Г. Фастовский*

11514. **Об установлении нормальной производительности аппаратов и агрегатов. Бородкин В. И.,** Хим. пром-сть, 1957, № 3, 170—175

11515. **Рациональные основы конструирования технологического оборудования. Роденаккер** (Rationelles Konstruieren verfahrenstechnischer Apparate. Rodenacker W.), Chem.-Ingr-Techn., 1957, 29, № 9, 573—580 (нем.; рез. англ., франц.)

11516. **Методы равномерного распределения газового потока в технологическом оборудовании.—** (Methods for producing uniform gas flow in processing equipment.—), Brit. Chem. Engng, 1957, 2, № 7, 359—363 (англ.)

Существуют два основных метода распределения: 1) введение дополнительного сопротивления потоку в виде одной или нескольких перфорированных решеток, устанавливаемых поперек движения газа; 2) применение направляющих устройств в виде лопастей различной формы, разделяющих поток на ряд направленных струй. Приводятся расчетные и конструктивные данные для проектирования газораспределительных устройств. Ю. Скорецкий

11517. **О гидродинамических режимах при всплывании газа в слое жидкости. Меликян Р. А.,** Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 1, 38—44

Указывается, что существует несколько режимов движения газов в жидкостях. При малых расходах газа устанавливается режим (*а*) свободного всплывания пузырьков в среде жидкости, который принято называть барботажным процессом. При этом режиме существуют 3 потока: всплывающих пузырьков (индекс 1), нисходящей жидкости (индекс 2) и восходящей газо-жидкостной смеси (индекс 3). Скорости этих потоков связаны ур-нием: $w_2 = w_3(1 - w_3/w_1)^{-1}$. При некоторой $(w_3)_{крит}$ режим (*а*) переходит в режим (*б*), характеризующийся чередованием режима (*а*) с режимом сплошной струи (*в*). Режим (*б*) является переходным: с увеличением расхода газа уменьшается доля периода (*а*), которая исчезает при скорости газа, равной $w_{крит}$. В области $w \geqslant w_{крит}$ устанавливается режим (*в*), при котором существуют 3 сплошных потока: потоки восходящей и нисходящей жидкости, расположенные вокруг струи газа. На разных высотах устанавливаются различные режимы. При наличии особых условий режим (*а*) может переходить в пенный режим, при котором в зависимости от характера пенных оболочек имеют место один или два потока. Наблюдения, произведенные на описанной ранее установке (РЖХим, 1957, 53473), объясняются на основе изложенных сведений. Л. Малкин

11518. **Исследование процесса образования капель в системе жидкость — жидкость. Фудзинава, Маруяма, Накаикэ** (液-液系における滴生成について. 藤縄勝彦, 丸山俊彦, 中池康夫), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1957, 21, № 4, 194—200 (японск.; рез англ.)

Для систем бензол — вода и бензол — водн. р-ры некоторых солей исследовался процесс образования капель при инжекции бензола в водн. фазу. Изучена зависимость размеров образующихся капель дисперсной фазы от скорости подачи дисперсной фазы, диаметра насадка, плотности и вязкости сплошной фазы, величины поверхностного натяжения на границе раздела

жидких фаз. Диаметр капель и характер каплеобразования фиксировались скоростной фотосъемкой. Диаметр насадка изменялся в пределах от 0,38 до 2,78 *мм.*; линейная скорость подачи бензола изменялась от 1 до 150 *см/сек.* Основное влияние на процесс образования капель оказывает скорость подачи дисперсной фазы; для процесса характерны 4 области скоростей и 3 крит. скорости: скорость u_j подачи, при которой возникает ламинарная струя жидкости, скорость u_k подачи, при которой высота ламинарной струи жидкости максимальна, и скорость u_s подачи, при которой происходит образование очень мелких капелек, вследствие турбулизации потока. Эти крит. скорости определяются физ. свойствами жидкостей и условиями проведения процесса и могут быть вычислены по следующим ур-ниям (в *см*): $u_j = 4{,}4 \cdot D^{-0{,}5}\delta^{0{,}2}$; для определения u_k величина $We_D = 19000\,(St_D)^{1{,}34}\,(\mu_D/\mu_C)^{0{,}14}$ при $St_D < 0{,}013$; $u_s = 55 \div 65$; здесь D — внутренний диаметр насадка в *см*; δ — поверхностное натяжение в *г/сек²*; We_D — критерий Вебера для дисперсной фазы; St_D — критерий устойчивости для дисперсной фазы, $St = \sqrt{We}/Re$; μ_D и μ_C вязкость дисперсной и сплошной фазы в *г/см·сек.* В. С.

11519. Исследование некоторых вопросов псевдоожижения в системах жидкость — твердое тело. **Андриё** (Étude de quelques aspects des systèmes fluidisés luquides-solides. Andrieu René), Génie chim., 1957, 77, № 5, 134—139 (франц.; рез. англ., исп.)

При псевдоожижении в потоке жидкости твердых частиц нешарообразной формы с широкими пределами гранулометрического состава степень увеличения слоя с высотой l описывается ур-нием: $\varepsilon = \{[(v/v_{t_m})^n - (v/v_{t_M})^n]\,[1 - (v/v_t)^n] \cdot S\rho_S l/M\} + (v/v_{t_M})^n$, где v — фиктивная скорость жидкости в пустой колонке (К); v_t — скорость падения частицы среднего диаметра в неподвижной жидкости, определяемая по закону Стокса или Ньютона; v_{t_m} — то же для наименьших частиц; v_{t_M} — то же для наибольших частиц; S — сечение К; M — общий вес твердых частиц; ρ_S — уд. вес твердых частиц; n—показатель, зависящий от отношения D_P/D_C; D_P — диаметр средней частицы; D_C — диаметр К. Ур-ние выведено, исходя из предположения о распределении частиц вдоль К в соответствии с гранулометрич. составом. Выведенное ур-ние является видоизменением ур-ния $\varepsilon = (v/v_t)^n$ для однородных сферич. частиц. Рассмотрены вопросы, связанные с образованием каналов в псевдоожиженном слое, через которые проходит псевдоожижающий агент. З. Хаимский

11520. Статистические характеристики переноса количества движения в двухфазном потоке. **Су** (Statistical properties of momentum transfer in two-phase frow. Soo S. L.), Chem. Engng Sci., 1956, 5, № 2, 57—67 (англ.)

Методами статистич. теории турбулентности исследован перенос кол-ва движения в двухфазных системах: поток жидкости с увлекаемыми твердыми частицами и поток газа с увлекаемыми жидкими или твердыми частицами. Полученные данные могут быть использованы при расчетах пневматич. транспорта сыпучих тел; в исследовании сжигания распыленного твердого или жидкого топлива, при выборе размеров частиц катализаторов. Э. Нигин

11521. Гидравлика колонн со смоченными стенками. **Михалик** (Hydraulics of wetted-wall columns. Michalik E. R.), A. I. Ch. E. Journal, 1957, 3, № 2, 276—279 (англ.)

Исходные ур-ния движения потоков жидкости и газа выведены на основании баланса силы тяжести, гидравлич. сопротивления и напряжения сдвига. Принимается, что газ и жидкость движутся ламинарно. Для определения градиента давления по высоте получены следующие ур-ния: для колонн с вертикальными плоскими стенками: $dp/dz = -\rho_l g\;[(3k_1 - 1)u^3 + 3(1-k_1)u - 2]/[(1 - 3k_1 + 2k_2)\,u^3 - 3\,(1 - k_1)\,u + 2]$; для вертикальной трубы $dp/dz = -\rho_l g\;[(1 - u^2)^2 + k_1(1-u^2)u^2]/[(1 - u^2)^2 + k_2u^4 + 2k_1u^2\,(1 - u^2)]$, где dp/dz — градиент давления по высоте; g — ускорение силы тяжести; $k_1 = \rho_v/\rho_l$, $k_2 = k_1\eta_e/\eta_v$, ρ_l и ρ_v — плотности жидкости и газа; η_e и η_v — вязкости жидкости и газа; $u = X_s/X_0$, X_0 — половина расстояния между плоскими стенками или радиус трубы и X_s — половина ширины или радиус газового потока ($X_0 - X_s$ — толщина пленки жидкости).
В. Коган

11522. Опыты с керамическими газовыми фильтрами. **Хернинг, Белленберг** (Versuche mit keramischen Gasfiltern. Herning Fritz, Bellenberg Herbert), Gas- und Wasserfach., 1957, 98, № 31, 781—784 (нем.)

Предложен способ очистки керамич. фильтров резким уменьшением давления в корпусе фильтра путем открывания спец. вентиля. За счет оставшегося внутри фильтрующих элементов давления (1000—2000 *мм* вод. ст.) осевший на наружные поверхности элементов слой пыли сбрасывается на дно корпуса. Л. Елкин

11523. Очистка отходящих газов от пыли при помощи труб Вентури. **Мюллер** (Reinigung von Abgasen mit Venturi — Naßentstaubern. Müller Ludwig), Freiberger Forschungsh., 1957, B, № 23, 158—178. Diskuss., 178—179 (нем.)

Описано применение труб Вентури для удаления пыли из промышленных газов путем распыления воды и агломерации капелек воды с частицами пыли. Сопоставлена работа труб Вентури различной формы и размеров, а также работа их совместно с циклонами и скрубберами. Рассмотрены преимущества и недостатки описываемых аппаратов. Библ. 15 назв.
Л. Елкин

11524. Об акустическом методе очистки запыленных газов. **Лавров Н. В., Медников Е. П.**, Газ. пром-сть, 1957, № 7, 18—21

Приведены типовая схема газоочистительной установки и графики эффективности процесса в зависимости от времени воздействия звука и начальной конц-ии аэрозоля сажи и туманов H_2SO_4 и масла. Степень улавливания частиц сажи достигает 96%, капелек к-ты 99,3—99,9%, капелек масла 99,0—99,8%. Оптимальная частота звуковых колебаний 1—5 *кгц*, при более высоких, в частности, ультразвуковых частотах (> 16 *кгц*) эффективность процесса коагуляции резко снижается. Сильно понижается эффективность коагуляции также и при начальных конц-иях аэрозоля или тумана < 2—5 *г/м³*. Требуемая интенсивность звука лежит в пределах 0,1—0,5 *вт/см²* сечения коагуляционной камеры. Время пребывания газа в камере составляет несколько секунд. Расход энергии по разным данным находится в пределах 0,2—10 *квт-час* на 1000 *м³*, очищаемого газа. Скорость газа в камере 2—3 *м/сек.* Ю. Скорецкий

11525. Гидроциклоны и их применение. **Жевноватый А. И., Романков П. Г.**, Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, 1957, № 39, 174—181

Даны результаты проверки работы гидроциклонов как классификаторов в процессе получения кристаллов гидроокиси алюминия при карбонизации алюминатных р-ров в замкнутом цикле. Опыты проводились как с одиночными гидроциклонами, так и при после-

довательном и параллельном их включении. Библ. 14 назв. Ю. Скорецкий

11526. **Новые конструкции сепараторов и центрифуг для непрерывного разделения плохо фильтрующихся суспензий.** Плюшкин С. А., Тр. Ленингр. техпол. ин-та им. Ленсовета, 1957, № 39, 196—203

Обзор. Библ. 13 назв. Ю. Скорецкий

11527. **Автоматически разгружающиеся центрифуги для разделения твердых тел и жидкостей.** Фуруяма (自動排出式遠心固液分離機. 古山圭一郎), 產業機械 Сангё кикай, 1957, № 76, 20—24 (японск.)

11528. **Усовершенствование непрерывно действующих фильтров.** Келси (Recent developments in continuous filtration equipment. Kelsey G. D.), Chem. Age, 1957, 78, № 1994, 507—508 (англ.)

11529. **Распылители для жидкостей.** Ся Чжи-цян (噴射器. 夏志强), 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1957, 12, № 8, 381—384; № 9, 425—427 (кит.)

11530. **О влиянии диаметра колонки и давления на паросодержание водяного объема устройств с барботажем пара через воду.** Дементьев Б. А. (Regarding the effect produced by diameter of the cylinder and the pressure on steam contents of water volume in the installations with steam exhaust through the water. Dementiev B. A.), Теплоэнергетика, 1957, № 4, 45—49 (рез. англ.)

Исследовано влияние диаметра колонки и давления на процесс барботажа пара через воду. Локальные значения паросодержания φ измерялись при помощи γ-лучей. В качестве источника γ-излучения использовался радиоактивный Co^{60}. Указано, что по распределению паросодержания (РП) высота колонки может быть разбита на три части: область, непосредственно примыкающая к распределительной решетке, характеризующаяся резким нарастанием паросодержания до определенного значения, зависящего от нагрузки; область постоянного паросодержания; переходная область, в которой паросодержание увеличивается до 1 РП по сечению колонны неравномерно. Отмечается, что неравномерность в РП увеличивается с уменьшением диаметра колонки. С. Крашенинников

11531. **Изучение смешения жидкостей с высокой вязкостью.** Нагата, Янагимото, Йокояма (高粘度液の攪拌に関する研究. 永田進治, 柳本督通, 横山藤平), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1957, 21, № 5, 278—286 (японск.; рез. англ.)

Установлено, что гомог. смесь наиболее быстро получается в мешалках с ленточной винтовой лопастью или в шнековых смесителях с полым валом. Время полного смешения (ПС) обратно пропорционально скорости мешалки и не зависит от вязкости жидкостей и диаметра аппарата. Обычно ПС достигается в течение троекратной циркуляции жидкости. Для исследования сосудов различного размера при одинаковой скорости перемешивания должны использоваться геометрически подобные мешалки, вращающиеся с равной скоростью. Число оборотов мешалки, необходимое для достижения ПС, а также для однократной циркуляции жидкости, остается постоянным независимо от скорости вращения. Энергия, затрачиваемая на ПС, пропорциональна вязкости жидкости и скорости вращения. Б. Сумм

11532. **Последние достижения в технике смешения.** Райли (Resent developments in mixing. Riley D. F.), Chem. and Process Engng, 1957, 38, № 7, 283—288 (англ.)

Изложены работы по смешению жидкостей и сыпучих тел, растворению твердых в-в, абсорбции газов. Библ. 12 назв. Б. Сумм

11533. **Гидродинамика при смешении жидкостей при отсутствии поверхности раздела на границе газ — жидкость.** Лейти, Трейбал (Dynamics of liquid agitation in the absence of an air — liquid interface. Laity David S., Treybal Robert E.), A. I. Ch. E. Journal, 1957, 3, № 2, 176—180 (англ.)

Исследован расход энергии для шести мешалок типа «открытой турбины» диам. (d) 10 и 15 *см* при смешении одно- и двухфазных систем (вода — органич. жидкости). Смешение производилось в геометрически подобных цилиндрич. сосудах без отражательных перегородок и при наличии в них четырех отражательных перегородок. Диаметры сосудов (D) равнялись 28 и 44 *см*, а ширина отражательных перегородок составляла 16,7% от D. Отсутствие свободной поверхности обеспечивалось заполнением всего объема сосудов жидкостью. Определено, что без перегородок условием гидродинамич. подобия геометрически подобных систем является равенство критериев Re, а зависимость критерия Eu от Re — одна и та же для одно- и двухфазных систем. Eu и Re для двухфазных систем определяются по средней плотности и средней вязкости, для вычисления которых предложены ур-ния. Отсутствие свободной поверхности оказывает незначительное влияние на расход энергии при наличии перегородок. Высота расположения мешалки в пределах $d < h < 2d$ относительно поверхности раздела на границе жидкость — жидкость оказывает незначительное влияние на эффективность смешения без перегородок, при наличии перегородок влияние положения мешалки значительно, и мешалка должна располагаться в среде с низкой вязкостью (h — высота сосуда). М. Панфилов

11534. **Перемешивание неньютоновских жидкостей.** Мецнер, Отто (Agitation of non-newtonian fluids. Metzner A. B., Otto R. E.), A. I. Ch. E. Journal., 1957, 3, № 1, 3—10 (англ.)

Исследовано потребление энергии в ламинарной и турбулентной областях плосколопастными турбинными мешалками диам. (d) 5,1; 10,1; 15,2 и 20,5 *см* при перемешивании неньютоновых жидкостей в плоскодонных цилиндрич. сосудах, имеющих соответственно диам. (D) 15,2; 20,5; 29,5 и 56 *см*. Опыты проводились как в сосудах с отражательными перегородками, так и без них. Высота уровня жидкости в сосудах равнялась D. Мешалки располагались на высоте от дна $h = d$ и в ряде случаев $h = D/2$. Число оборотов мешалок (n) изменялось от 95 до 1190 об/мин. Кажущаяся вязкость (μ_a), определявшаяся по соотношению тангенциальных напряжений и градиентов скоростей, изменялась от 7 до 180 *пуаз*. Результаты исследования обобщены в виде зависимости $Eu_м = f(Re_м)$; для ламинарной области ($Re_м = nd^2\varrho/\mu_a < 20$) эта зависимость имеет вид: $Eu_м = 71/Re_м$, где ϱ — плотность перемешиваемой среды. М. Панфилов

11535. **Перемешивание. Расчет аппаратов с мешалками.** Молина-Марсанс (Agitacion. Calculo de agitadores. Molina Marsans Jorge), Afinidad, 1957, 34, № 175-176, 147—167 (исп.)

11536. **Агрегат насосов для установок глубокого вакуума.** Хенлейн, Гюнтер (Pumpenkombination für Hochvakuumanlagen. Hänlein W., Günther K-G.), Z. angew. Phys., 1956, 8, № 12, 603—607 (нем.)

Для создания глубокого вакуума на больших установках предлагается применять агрегат из 3 насосов: диффузионного масляного (ДМ), ртутного пароструйного (РП) и ротационного масляного (РМ). Производительность РП резко снижается в присутствии паров масла. Чтобы уменьшить их кол-во, между ДМ и РП ставится аппарат для разложения масла, который имеет нагревательный элемент (500°), состоящий из проволочной спирали, намотанной на керамич. трубку. Агрегат из 3 насосов (ДМ 1500 *л/сек*, РП 45 *л/сек* и

РМ 5 *м³/час*) работает лучше, чем агрегат из ДМ 1500 *л/сек* и РМ 50 *м³/час*. Л. Мартищенко

11537. Нестационарная теплопроводность при изменении агрегатного состояния в интервале температур. Сакаян Т. Н., Тр. Моск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1957, вып. 8, 250—254

Рассмотрен процесс нестационарной теплопроводности при затвердевании отливки, сопровождаемый фазовыми превращениями, происходящими в определенном интервале т-р. Приведен математич. анализ отдельных стадий затвердевания отливки и ур-ния для расчета при произвольной интенсивности охлаждения. Р. Артым

11538. Температурное поле плоской стенки при изменении агрегатного состояния. Новиков П. Г., Тр. Моск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1957, вып. 8, 207—214

Дано общее решение задачи о температурном поле плоской стенки, приведенной в контакт с неограниченной средой нулевой т-ры после выделения стенкой скрытой теплоты плавления. Р. Артым

11539. Исследование теплоотдачи при ламинарном потоке в трубах. Гросс, Ван-Несс (A study of laminar- flow heat transfer in tubes. Gross Joseph F., Van Ness H. C.), A. I. Ch. E. Journal, 1957, 3, № 2, 172—175 (англ.)

При ламинарном течении жидкости в трубах, сопровождающемся теплообменом, обычное понятие средней т-ры не дает правильного представления о процессе, так как в данном сечении потока температурный профиль неоднороден. Известные из литературы значения коэф. теплоотдачи (h) получены без учета длины участка тепловой стабилизации, которая для ламинарного потока велика. Исследована теплоотдача при нагревании ламинарно текущих жидкостей (воды, этиленгликоля и водн. р-ра этиленгликоля, содержащего 50 вес.% воды) в вертикальных трубах из нержавеющей стали аустенитового класса (внутренний диам. 5,7; 7,7 и 11 *мм*) в условиях постоянной по длине тепловой нагрузки. Последняя создавалась путем включения трубок в цепь электрич. тока низкого напряжения. Через каждые 300 *мм* на трубке длиной 3650 *мм*, установлены термопары для измерения т-ры стенки; на выходе жидкости установлен смеситель, в котором определялась т-ра выходящей жидкости. После проведения серии опытов с такой трубкой длина ее уменьшалась на 300 *мм*, и опыты проводились вновь с соблюдением тех же условий на входе жидкости; эта операция повторялась при постепенном уменьшении длины трубки. Установлены средние т-ры жидкости в различных сечениях трубки, полученные путем смешения жидкости, и соответствующие им т-ры стенки, что позволило определить локальные значения коэф. теплоотдачи; они описываются эмпирич. ур-нием: $h = 50\ k_w\ \mathrm{Re}_w^{0,16} \cdot D^{-0,36}$, где h в *ккал/м² час град*; k_w — коэф. теплопроводности жидкости при т-ре стенки, *ккал/м час град*; D — внутренний диаметр трубки, *м*. Длина участка тепловой стабилизации выражается ур-нием: $L = 39,5,\ D \cdot \mathrm{PrRe}^{-0,5}$. Полученные соотношения действительны только в условиях постоянной по длине тепловой нагрузки. Ю. П.

11540. Теоретическое объяснение закономерности теплоотдачи в ламинарном потоке бингамовской жидкости. Хираи (管内塑性流體の熱傳達の理論解について. 層流の場合. 平井英二), 化學工學, Кагаку когаку, Chem Engng (Japan), 1957, 21, № 1, 17—25 (японск.; рез. англ.)

Рассмотрено нагревание или охлаждение жидкости без изменения агрегатного состояния при условии, что общий поток жидкости в трубе круглого сечения состоит из 2 потоков: центрального цилиндрич. с постоянной скоростью движения по всему сечению и периферийного кольцевого со скоростью движения, уменьшающейся в направлении от центрального потока к стенке трубы. Соответственно даны 2 дифференциальных ур-ния теплоотдачи с учетом изменения т-ры в направлении движения жидкости на границе между центральным и периферийным потоками. Дано ур-ние для определения средней т-ры жидкости, выходящей из трубы. Выведено ур-ние теплоотдачи $h_м D/\lambda = 1,75\{[WC/(\lambda l)][1-a)/(4a\alpha)]\}^{1/3} = 1,75\ A^{1/3}$, справедливое при условии, что $A > 100$. В ур-нии обозначают: $h_м$ — средний коэф. теплоотдачи, *ккал/м² час град*; D — диаметр трубки, *м*; λ — коэф. теплопроводности, *ккал/м час град*; W — весовой расход жидкости, *кг/час*; C_p — теплоемкость жидкости, *ккал/кг град*; l — длина трубы, *м*; a — отношение радиуса центрального потока к радиусу трубы; $\alpha = (3 - 4a + a^4)/(12a)$. С. Гинзбург

11541. Теплоотдача в спиральных трубках.— (Heat transfer from spiral tubes.—), Chem. and Process Engng, 1957, 38, № 7, 289—290 (англ.)

Изложены результаты эксперим. исследования теплоотдачи при движении жидкости по изогнутым трубам или змеевикам при турбулентном и ламинарном режимах, а также в переходной области при наличии вторичной циркуляции. См. также РЖХим, 1957, 56638. А. Ровинский

11542. Опытное определение коэффициента теплоотдачи в трубчатых оросительных теплообменниках. Боушев Т. А., Шувалов В. Н., Тр. Ленингр. технол. ин-та холодильн. пром-сти, 1957, 13, 71—78

Экспериментально исследована теплоотдача в секции плоского трубчатого оросительного холодильника, состоявшей из 16 медных луженых труб диам. 38 *мм* с общей поверхностью охлаждения $F_0 = 2,65$ *м²* (охлаждение водяное). Визуальные наблюдения показали, что при стекании оптимального кол-ва охлаждаемого продукта G для теплообмена используется рабочая поверхность $F_р = 0,76 \cdot F_0$; при уменьшении G величина $F_р$ сокращалась вследствие сужения потока стекающего продукта. Найдено, что опытные значения коэф. теплоотдачи от стенки к продукту $\alpha_{оп}$ при начальной т-ре его $t_н > 50°$ хорошо совпадают со значениями $\alpha_р$, рассчитанными по ур-нию Кука Г. А. (РЖХим, 1956, 53126); при более низкой т-ре величина $\alpha_р$ получается выше $\alpha_{оп}$ на 15—20%. Увеличение расхода воды не приводит к увеличению коэф. теплоотдачи, который ограничивается значением $\alpha_{оп}$. А. Ровинский

11543. Теплоотдача естественной конвекцией при пониженном давлении. Кайт, Мадден, Пайрет (Wärmeübergang durch Eigenkonvektion bei vermindertem Druck. Kyte J. R., Madden A. J., Piret Edgar L.), Dechema Monogr., 1955, 24, № 283-292, 193—223 (нем.)

Исследована теплоотдача естественной конвекцией от шара, горизонтальной и вертикальной проволоки к газу в диапазоне давлений от 0,1 *мм* рт. ст. до атмосферного. Опыты проведены с проволокой диам. 0,08 *мм* и шарами диам. 8 и 25 *мм*, которые нагревались до 195°. Проволока помещалась в воздухе, а шары — в воздухе, гелии и аргоне. Показано, что при низких давлениях становится существенным влияние свободно молекулярной теплопроводности (свободно молекулярной называется теплопроводность, вызванная свободным движением молекул газа, при условии, что средняя длина свободного пробега молекул превышает размеры сосуда, в котором заключен газ). Даны ур-ния теплоотдачи для шара, гори-

зонтальной и вертикальной проволоки с учетом свободно молекулярной теплопроводности и без учета таковой. Ур-ния даны как для ламинарного, так и для турбулентного режима движения газа в конвекционном слое. Приведены кривые распределения т-р в слое, прилегающем к поверхностям шара и проволоки. Дан числовой пример расчета теплоотдачи без учета свободно молекулярной теплопроводности (при атмосферном давлении) и с учетом последней (при глубоком вакууме). Н. Баскина

11544. **Теплоотдача при пленочной конденсации чистых паров на вертикальных поверхностях и горизонтальных трубах. Лабунцов Д. А.,** Теплоэнергетика, 1957, № 7, 72—80

На основании физ. представлений о процессе пленочной конденсации чистых паров получены критериальные ур-ния для расчетного определения среднего значения коэф. теплоотдачи. При ламинарном течении конденсатной пленки: $Re = c \cdot Z^n \varepsilon_t$, где c и n — коэф., значения которых приводятся; $Re = 4\alpha \Delta t \cdot L_0/(r\gamma \cdot \nu)$; $Z = L_0 (g/\nu^2)^{1/3} \lambda \Delta t/(r \cdot \gamma \cdot \nu)$; α — средний коэф. теплоотдачи; g — ускорение силы тяжести; ν — кинематич. вязкость конденсатной пленки; γ — уд. вес; λ — теплопроводность; Δt — разность т-р насыщения и стенки; r — скрытая теплота конденсации; для вертикальных поверхностей $L_0 = H$, для горизонтальных труб $L_0 = \pi R$ (H — высота поверхности, R — радиус трубы); $\varepsilon_t = [(\lambda_c^3/\lambda^3)(\mu/\mu_c)]^{1/8}$; μ — вязкость (все физ. константы берутся при т-ре насыщения пара; индекс «*c*» соответствует значению при т-ре стенки). Переход от ламинарного течения пленки к турбулентному происходит при $Re_{кр} = 1600$. Средний коэф. теплоотдачи при ламинарном и турбулентном течении конденсата на вертикальных поверхностях определяется по ур-нию: $Re = [253 + 0{,}069 (Pr/Pr_c)^{0{,}25} Pr^{0{,}5} (Z - 2300)]^{4/3}$. Показано, что полученные ур-ния удовлетворительно согласуются с опытными данными. Ю. Петровский

11545. **Теплоотдача при кипении воды в вертикальной трубе. Денглер, Аддомс** (Heat transfer mechanism for vaporization of water in a vertical tube. Dengler C. E., Addoms J. N.), Chem. Engng Progr. Sympos. Series, 1956, **52**, № 18, 95—103 (англ.)

Опыты проведены в вертикальной медной трубе длиной 6,1 *м* (толщина стенки 0,32 *см*), разделенной на пять частей, нагреваемых конденсирующимся паром. Разность между т-рами стенки и жидкости Δt изменялась от 1 до 24°, критерий $Re = (5{,}2 \div 120) \cdot 10^4$, а паросодержание $x = 0 \div 70\%$. Объемная доля жидкости в данном сечении трубы определялась путем измерения γ-активности введенного в воду радиоактивного р-ра $MnCl_2$. Установлено, что теплоотдача определяется в основном вынужденной конвекцией, обусловленной образованием новой фазы; пузырьковое кипение преобладает лишь при малых скоростях жидкости. Выяснено влияние на процесс давления, Δt и весовой скорости двухфазного потока. Приведено также упрощенное ур-ние для коэф. теплоотдачи, обобщающее полученные эксперим. данные. Р. Артым

11546. **Изучение теплоотдачи при пузырьковом кипении. Нисикава** (Studies on heat transfer in nucleate boiling. Nishikawa Kaneyasu), 丸州大學工學部紀要, Кюсю дайгаку когакубу киё, Mem. Fac. Engng, Kyushu Univ., 1956, 16, № 1, 1—28 (англ.)

Экспериментально исследовано влияние высоты уровня жидкости H (в пределах от 5 до 450 *мм*) на теплоотдачу при пузырьковом кипении при атмосферном давлении в стеклянном сосуде, помещенном в термостат. Исследована теплоотдача к дистил. воде, 30%-ному р-ру сахара в воде, этанолу и CCl_4 при тепловой нагрузке $4 \cdot 10^3 - 27 \cdot 10^3$ *ккал/м² час*. Установлено, что т-ра жидкости, число действующих центров парообразования n и коэф. теплоотдачи α изменяются до определенного значения $H = H_e$, а затем остаются постоянными. Установлено, что H_e/R обратно пропорционально Re пузырька, где R — определяющий размер поверхности нагревания. Теоретически получена зависимость $Nu = f(Pr, Cr^*)$ с учетом турбулизирующего действия пузырьков в слое кипящей жидкости при высоте H_e. В ур-нии Cr^* — критерий Грасгофа, обусловленный перемешивающим эффектом пузырьков. На основании обработки опытных данных ряда авторов и в соответствии с полученной критериальной зависимостью установлено новое обобщенное ур-ние, описывающее опытные данные с максим. погрешностью, равной 20%. См. также РЖХим, 1957, 36527. Р. Артым

11547. **Влияние добавок на теплоотдачу при кипении метанола. Лаузри, Уэстуотер** (Heat transfer to boiling methanol-effect of added agents. Lowery A. J., Jr, Westwater J. W.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 9, Part 1, 1445—1448 (англ.)

Изучено влияние добавок на теплоотдачу при пузырьковом кипении метанола в сосуде из нержавеющей стали размером 230×230×100 *мм*, с Cu-трубкой (T) наружным диам. 6,3 *мм*, обогреваемой изнутри паром под давл. 0—6,2 *ати*. В сосуде выполнены смотровые стекла для наблюдения за процессом парообразования. Для определения средней т-ры стенки T последняя подвергалась предварительной калибровке в качестве термометра сопротивления; в рабочих условиях по T пропускался постоянный ток 25 *а*. Падение напряжения определялось на участке T длиной 200 *мм* с помощью вводов, которые припаивались к поверхности T; оно составляло ~ 0,009 *в*, т. е. выделяемая мощность не превышала 0,3 *вт*. К метанолу добавлялись различные в-ва, обладающие высокой поверхностной активностью в отношении воды, в кол-ве 0,001; 0,01; 0,1; 0,5; 1%. При этом поверхностное натяжение метанола практически оставалось неизменным. Разности между т-рой T и т-рой кипящей жидкости изменялись в пределах $\Delta t = 27 \div 97°$. Полученные опытные данные представлены графически в форме зависимости уд. тепловой нагрузки q от Δt для чистого метанола, а также при различных конц-иях каждой из добавок. Установлено, что в большинстве случаев увеличение конц-ии добавки при $\Delta t = const$ приводит к возрастанию q; критич. значение $(\Delta t)_{крит}$ также возрастает. Для некоторых добавок, наоборот, происходит уменьшение q и $(\Delta t)_{крит}$. Определение краевого угла смачивания, произведенное для исследованных жидкостей двумя различными методами, показало, что для подавляющего большинства пузырьков, образующихся при кипении, он составляет 44—50° и не влияет на характер установленных зависимостей. Определяющее значение имеют размер молекул добавляемого в-ва и их склонность к агломерации. Так, при мол. весе органич. добавок порядка 400 размер молекулы, в зависимости от ее формы, равняется 5—25 А; критич. отрывной диаметр парового пузырька при кипении метанола составляет ~ 100 А. При наличии таких крупных молекул образование вокруг них паровых пузырей происходит с затратой значительно меньшей энергии, чем в чистой жидкости, т. е. создаются более благоприятные условия для теплоотдачи. Высказанные предположения нуждаются в проверке, так как действительный размер элементарных частиц примененных добавок неизвестен. Ю. Петровский

11548. Исследование теплообмена в камерах для увлажнения воздуха. Иноуэ (エヤワッシヤの傳熱, 井上宇市), 冷凍, Рэйто, Refrigeration, 1957, 32, № 353, 1—7 (японск.; рез. англ.)

Исследован теплообмен при увлажнении воздуха, проходящего через один, два и три ряда устройств, распыляющих воду; скорость воздуха составляла 1,2—2,0 *м/сек*, давл. 1—2 *кг/см*², соотношение расходов воды (L, *кг/час*) и воздуха (G, *кг/час*) $L/G = 0,5 \div 3,0$. Объемный коэф. переноса энтальпии [(Ka *ккал/м³ час* (*ккал/кг*)] определяется выражением: $Ka = (G/V \times \times [1 + (CG/L)]^{-1} \ln \{1 - X[1 + (CG/L)]\}^{-1}$, где $X = (1 - e^{-\gamma})[1 + (CG/L)]^{-1}$; $\gamma = (Ka\ V/G) \times [(1 + (CG/L)]$ C — теплоемкость влажного воздуха, *ккал/кг град*; V — объем камеры, *м*³. Опытные данные удовлетворительно согласуются с полученным ур-нием. Ю. П.

11549. Расчет оросительных конденсаторов ступенчатым методом. Верон (Sur le calcul itératif des échangeurs-évaporateurs. Véron Marcel), C. r. Acad. sci., 1957, 244, № 6, 728—729 (франц.)

Приведена система дифференциальных ур-ний, описывающих теплопередачу в оросительном конденсаторе, охлаждаемом водой, которая при этом частично испаряется в воздушный поток, причем в трубках конденсатора происходит охлаждение и конденсация паров (напр., NH_3). Изложен метод ступенчатого расчета теплопередачи, основанный на решении приведенной системы ур-ния. З. Хаимский

11550. Скорость циркуляции и движущая сила процесса теплопередачи в вертикальном кипятильнике. Джонсон (Circulation rates and over-all temperature driving forces in a vertical thermosyphon reboiler. Johnson A. I.), Chem. Engng Progr. Sympos. Series, 1956, 52, № 18, 37—46 (англ.)

Приведены результаты исследования скорости циркуляции жидкости по трубкам и движущей силы теплопередачи (ΔT) в кожухотрубном вертикальном кипятильнике ректификационной колонны (96 трубок диам. 25 *мм* и длиной 2,4 *м*). На основании распределения т-р в центральной трубке кипятильника установлено, что кипение начинается после того, как жидкость поднимается на ~ 1/4 длины трубок. Предложен метод расчета скорости циркуляции и ΔT, подтверждаемый эксперим. данными, а также данными других авторов. М. Панфилов

11551. Информационная библиография по вопросам теплопередачи в неподвижных слоях гранулированного материала. Мак-Кой, Тауненд (Heat transfer in static granular beds. Information bibliography. Compl. McCoy E., Townend A. J., Miss, Repts. Atomic Energy Res. Establ., 1957, N IGRL—IB/CA—23, 5 pp.) (англ.)

11552. Электрическое нагревание в химической промышленности. Вильямс (Electrical heating of chemical plant. Williams A. E.), Drug and Chem. Exports, 1957, 18, № 205, 28—33, 60 (англ.)

Рассмотрены конструкция некоторых аппаратов и нагревательных устройств к ним, нагревание трубопроводов, автоматич. контроль и регулирование процессов нагревания. А. Ровинский

11553. Новый метод получения прямолинейного нагрева. Ягфаров М. Ш., Берг Л. Г., Изв. Казанск. фил. АН СССР. Сер. хим. н., 1957, вып. 3, 27—29

Для обеспечения прямолинейного нагревания тела используется дифференциальная термопара с нуль-прибором, с помощью которых создается определенная разность Δt между т-рами нагревающей спирали и в какой-либо точке в центральной части нагреваемого тела. В процессе нагрева Δt не остается постоянной, а непрерывно возрастает; это достигается понижением напряжения, снимаемого от горячего спая, с помощью делителя напряжения, что позволяет компенсировать потерю тепла по мере повышения т-ры тела. Изменяя величину снимаемого напряжения, можно компенсировать любую потерю тепла и осуществить заданный режим нагревания. А. Ровинский

11554. Нагревание и тепловой эффект самовоспламенения жидкого топлива в калориметрической бомбе. Херн, Чайс, Эллис, Хьюз (Fuel heat gain and release in bomb autoignition. Hurn R. W., Chase J. O., Ellis C. F., Hughes K. J.), SAE Trans., 1956, 64, 703—711. Discuss. 726—729 (англ.)

Эксперим. путем изучался непосредственный теплообмен между жидким топливом, впрыскиваемым в нагретую калориметрич. бомбу спец. конструкции, и находящимся в бомбе газом с целью установления факторов, влияющих на скорость нагревания впрыскиваемого в бомбу жидкого топлива и на тепловой эффект его самовоспламенения. В. Реутский

11555. Высокотемпературные теплоносители для промышленности органического синтеза. Хосака (有機化學工業に用いられる高温傳熱媒體. 保坂秀信), 有機合成化學協會誌, Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan, 1957, 15, № 6, 303—306 (японск.)

Обзор. Библ. 22 назв. Г. Фонарева

11556. Низкоребристые трубки для теплообменников. Часть I. Характеристики и методы расчета ребристой поверхности. Ньюэлл (Low-finned exchanger tubing. Part I. Extended surface characteristics and calculations. Newell Robert G.), Petrol. Process., 1957, 12, № 2, 71—77 (англ.)

Низкоребристые трубки (НТ) диам. 16, 19 и 25 *мм* изготовляются из различных металлов и имеют на 1 пог. *м* 630 или 750 накатанных ребер высотой ~ 1,6 *мм*, увеличивающих в 2,5 раза наружную поверхность; концы НТ гладкие, что позволяет развальцовывать их в трубных решетках теплообменников. Расчет теплопередачи через НТ производится по ур-нию: $Q = UA\Delta t$, где Q — кол-во переданного тепла, *ккал/час*; A — полная внешняя поверхность НТ в теплообменнике, *м*²; Δt — разность т-р; U — общий коэф. теплопередачи, отнесенный к полной внешней поверхности НТ, *ккал/м² час град*, определяемый выражением: $u = [(1/h_0'') + r_0 + r_f + (A_0/A_m)(x_f/k_m) + r_i(A_0/A_i) + (1/h_i)(A_0/A_i)]$, где h_0'' — коэф. теплоотдачи на наружной поверхности НТ, *ккал/м² час град*; r_0, r_i — термич. сопротивление слоя загрязнений на наружной и внутренней поверхности НТ, *м² час град/ккал*; r_f — термич. сопротивление ребра, *м² час град/ккал*; A_0 — уд. наружная поверхность НТ, *м²/пог. м.*; A_m — средняя логарифмич. поверхность между D_i и D_r, *м²/пог. м*; D_i — внутренний диаметр НТ, *м*; D_r — диаметр окружности, проходящей через основания ребер, *м*; A_i — уд. внутренняя поверхность, *м²/пог. м.*; h_i — коэф. теплоотдачи для внутренней поверхности НТ, *ккал/м² час град*: x_f — толщина стенки НТ, *м*; k_m — коэф. теплопроводности для металла, *ккал/м час град*. Построен график, выражающий зависимость r_f от $[(1/h_0'') + r_0]$ для меди, алюминия, латуни, алюминиевой бронзы, сплава 90% меди и 10% никеля, никеля, стали, сплава 70% меди и 30% никеля, нержавеющей стали. Значения r_f очень малы и составляют $0,00002 \div 0,0002$ *м² час град/ккал*, что указывает на высокую эффективность ребер. График может быть использован при расчете теплопередачи через НТ. Ю. Б.

11557. Расчет трубной решетки. Гранет (How to calculate tube sheet diameters. Granet Irving), Petrol. Refiner, 1957, 36, № 4, 194—198 (англ.)

Приводятся ур-ния для расчета числа труб, размещаемых в трубной решетке кожухотрубных теплообменников.
С. Крашенинников

11558. **Колебания в холодопроизводительности установки для производства формового льда. Гэнсё** (■式製氷における冷凍負荷. 源生一太郎), 冷凍 Рэйто, Refrigeration, 1957, 32, № 354, 4—10 (японск.; рез. англ.)

Выполнен анализ процесса образования льда и установлены зависимости, определяющие холодопроизводительность в различных стадиях его. Показано, что при увеличении числа групп работающих форм колебания холодопроизводительности уменьшаются.
Ю. Петровский

11559. **О холодильных рассолах и их применении в практике. Вернер** (Wissenswertes über Kühlsolen und deren Anwendung in der Praxis. Werner F.), Kälte, 1957, 10, № 5, 173—174, 176—177 (нем.)

В связи с высокой коррозионной активностью соленых рассолов, используемых в холодильных установках, описывается техника применения ингибирующих добавок и некоторых охлаждающих жидкостей, не обладающих указанным выше недостатком. В. Коган

11560. **Уменьшение эффективности конденсаторов для фреонов в присутствии неконденсирующихся газов. Лундвик** (Försämring av freonkondensorers prestanda genom närvaro av okondenserbara gaser. Lundvik Bertil), Kyltekn. tidskr., 1957, 16, № 3, 115—118 (шведск.)

Рассмотрено влияние неконденсирующихся газов (N_2) на общий коэф. теплопередачи при конденсации F-12 и F-22. Отмечено, что конденсатор с ребристыми трубами менее чувствителен к присутствию неконденсирующихся газов, чем конденсатор с гладкими трубами.
К. Герцфельд

11561. **Возможность нормализации теплообменников в холодильной технике. Якоб** (Eine Möglichkeit zur Normung von Wärmeaustauschern in der Kältetechnik. Jakob F.), Kältetechnik, 1957, 9, № 3, 64—67 (нем.; рез. англ., франц.)

Приводится графич. характеристика теплообменника (Т) с перекрестными потоками, позволяющая определить предельные значения нагрузок, в которых может работать данный Т без нарушения заданного режима теплопередачи. График представляет собой функциональную зависимость между двумя параметрами A и B ур-ния теплопередачи, полностью определяющими процесс теплообмена и не зависящими от размеров и конструкции Т: $A=Q\,(\Delta t_m c_a V_a^{0,609})^{-1}$ и $B=c_a V_a^{0,609}(c_1 V_1^{0,786})^{-1}$; Q — кол-во передаваемого тепла, *ккал/час*, Δt_m — средняя разность т-р, °C; V_1 и V_a — кол-ва в-ва, протекающего внутри трубы и в межтрубном пространстве, *м*^{3} (при нормальных условиях), c_1 — отношение коэф. теплоотдачи от потока к внутренней стенке трубы при данных т-ре и давлении к коэф. теплоотдачи от воздуха к внутренней стенке трубы при нормальных условиях, c_a — то же для наружной стенки трубы. Приведена диаграмма для определения падения давления в Т.
Н. Баскина

11562. **Теплообмен при низких температурах. Гиффорд** (Low temperature heat exchange. Gifford William E.), Chem. Engng Progr., 1957, 53, № 6, 278—281 (англ.)

Описаны основные типы теплообменников, применяемых в технике глубокого охлаждения и характеризующихся высокой эффективностью и малой разностью т-р.
С. Гоникберг

11563. **Тепло- и массообмен при конденсации и охлаждении в системе четыреххлористый титан-азот. Шулер, Эйбелл** (Heat and mass transfer in cooler condensers: titanium tetrachloride-nitrogen system. Schuler R. W., Abell J. B.), Chem. Engng Progr. Sympos. Series, 1956, 52, № 18, 51—59 (англ.)

Применительно к паро-газовым смесям, содержащим тяжелые пары с низкими коэф. диффузии, рассмотрено влияние объемной конденсации (ОК) на процессы тепло- и массообмена. Предложен метод обработки опытных данных, основанный на том, что ОК частично компенсирует потери тепла за счет конвекции, вследствие чего изменение т-ры паро-газовой смеси Δt_c при наличии ОК будет меньше, чем Δt при отсутствии ОК. Принимается, что $\Delta t_c/\Delta t = \alpha$, где α — поправка на ОК. Величина α определена теоретически и является функцией т-ры паро-газовой смеси и поверхности раздела фаз. Теоретич. выводы подтверждены эксперим. результатами, полученными при исследовании конденсации насыщ. паро-газовой смеси, состоящей из $TiCl_4 + N_2$, на поверхности стальной трубы диам. 50 *мм* и длиной 2,44 *м*. Факторы переноса тепла j_H, определенные из эксперим. данных без учета ОК, оказались ниже, а факторы переноса в-ва j_D оказались выше соответствующих значений j_H и j_D для систем без ОК. После введения поправки α на ОК получено удовлетворительное совпадение с обычными ур-ниями, выражающими j_H и j_D. Исправленные данные представлены соотношениями: $j_H = 0{,}056\,\mathrm{Re}^{-0{,}29}$ и $j_D = 0{,}049\,\mathrm{Re}^{-0{,}29}$.
Р. Артым

11564. **Анализ исследований нестационарного тепло- и массообмена при фазовых и химических превращениях. Ралко А. В.**, Тр. Моск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1957, вып. 8, 215—219

Составлена система дифференциальных ур-ний переноса тепла и в-ва применительно к процессам нагревания и обжига, сопровождаемым хим. превращениями с тепловыми эффектами (ТЭ). Так как эта система принципиально аналогична системе ур-ний переноса тепла и влаги при сушке, то в качестве исходного ур-ния для анализа опытных данных по обжигу используется решение, полученное для процесса сушки цилиндра. Экспериментально изучены поля т-р, ТЭ каолинов и глин, их теплоемкости, а также коэф. внешней теплоотдачи α между обжигаемым цилиндрич. образцом из каолина и средой электрич. печи. Найдено, что для первого периода обжига значение критерия Bi для цилиндра с радиусом $R = 24$ *мм* составляет $\mathrm{Bi} = 2{,}5$ и $\alpha = 67$ *ккал/м² час град*; при нагревании предварительно обожженного цилиндра $\mathrm{Bi} = 5{,}0$ и $\alpha = 168$ *ккал/м² час град*. Уменьшение Bi в процессе обжига объясняется тем, что в период интенсивного массообмена за счет дегидратации глинистого в-ва вокруг эксперим. образца создается облако водяного пара, поглощающего тепловые лучи, идущие от поверхности печи к образцу.
А. Ровинский

11565. **Введение в химическую технологию. V. Массопередача (2). Фудзита** (化學工學入門. 第 5 講. 物質移動. 2.藤田重文), 化學工業, Кагаку когё, Chem. Ind. (Japan), 1956, 7, № 5, 61—65 (японск.)

Предыдущее сообщение IV см. РЖХим, 1957, 46839.

11566. **Разделение жидких смесей методом термодиффузии. Пауэрс, Уилк** (Separation of liquids by thermal diffusion. Powers John E., Wilke C. R.), A. I. Ch. E. Journal, 1957, 3, № 2, 213—222 (англ.)

Произведено эксперим. исследование разделения смесей вода-этанол и *н*-гептан-бензол в двух плоско-параллельных термодиффузионных колонках (ТК) одинаковой ширины ($B = 15{,}3$ *см*) длиной $L_1 = 115{,}8$ *см*, $L_2 = 237{,}8$ *см*. Расстояние между пластинами изменялось в пределах $2\omega = 0{,}0805 \div 0{,}1378$ *см*. Разделение исследовалось при расположении ТК под различными углами наклона Θ к вертикали. Разность т-р ΔT между хо-

лодной и горячей стенками ТК создавалась циркуляцией горячей и холодной воды и изменялась в пределах 4—45°. Исследовано влияние на разделение 2ω, ΔT, Θ, L, а также скорости удаления σ жидкости из ТК. Эксперим. результаты сопоставлены с теорией, разработанной Ферри, Джонсом и Онзагером (Furry W. H., R. C. Jones, Onsager L., Phys. Rev., 1939, **55**, 1083) для разделения газовых смесей. Использовано их решение общего ур-ния переноса, полученное для случая $C_1 \cdot C_2 \cong 0{,}25$ (C_1 и C_2 — конц-ии компонентов смеси) при условии, что $\partial C/\partial y$ не зависит от x (C — конц-ия; x и y — координаты, направленные перпендикулярно и параллельно плоскостям стенок ТК). При сравнении результатов опыта с теорией коэф. переноса H и K определялись на основе эксперим. данных (H — характеризует перенос, обусловленный термодиффузией; K — характеризует эффект перемешивания, связанный с конвекцией, обычной диффузией и потоками, обусловленными неравномерностью размеров ТК). Установлено, что эти ур-ния хорошо согласуются с эксперим. данными при малых σ, а при больших σ дают завышенное значение разделения. Предложено новое решение ур-ния переноса при условии, что $\partial C/\partial y$ линейно зависит от x, которое дает совпадающие результаты с прежним решением при малых σ и хорошо согласуется с эксперим. данными для больших σ. Получены также ур-ния для определения оптимальных размеров термодиффузионной аппаратуры в области конц-ий исходных смесей $C_1 \cdot C_2 \cong 0{,}25$. Приведен расчет ТК для разделения ароматич. и алифатич. смесей и высказаны некоторые технико-экономич. соображения. Р. Артым

11567. Эффективность термодиффузии и разделение жидких нефтяных фракций. Уайт, Феллоус (Thermal diffusion efficiency and separation of liquid petroleum fractions. White James R., Fellows Albert T.), Industr. and Engng Chem., 1957, **49**, № 9, Part 1, 1409—1418 (англ.)

Экспериментально определена эффективность двух термодиффузионных колонн, которые затем были использованы для разделения пяти сложных нефтяных фракций. Меньшая колонна выполнена в виде двух массивных латунных вертикальных параллельных плит шириной 229 *мм* и высотой 584 *мм*, рабочие поверхности которых тщательно обработаны: высота выступов не превышала 0,01 *мм*. По периферии плит прокладывалась неопреновая прокладка, с помощью которой создавался зазор требуемой величины (0,838—1,39 *мм* с точностью до ±0,025 *мм*). Одна из плит обогревалась контактным электронагревателем мощностью 4 *квт*, который обеспечивал максим. т-ру плиты 315° и температурный градиент 1000 *град/см*. Другая плита равномерно охлаждалась водой или глицерином. Постоянство т-р регулировалось автоматически; профиль т-р измерялся рядом термопар, введенных в высверленные отверстия. Жидкая смесь нагнеталась в центральную часть зазора; верхний продукт отводился через щелевидное отверстие в верхней части горячей плиты, а нижний продукт — через такое же отверстие в нижней части холодной плиты. Большая колонна устроена аналогично, но имеет Al-плиты размером 144 × 2940 *мм*; горячая плита обогревается циркулирующим глицерином, который воспринимает тепло от электронагревателя мощностью 12 *квт*. Для определения эффективности колонн применены две бинарные смеси: цетан — 1,1,2,2-тетрахлорэтан и цетан — 1-метилнафталин. Эффективность колонн определена в зависимости от кол-ва поступающей смеси; эксперим. данные сопоставлены с теоретич. выводами. При разделении пяти сложных нефтяных фракций на описанных колоннах расход тепла составил $1{,}32 \cdot 10^4$ — $1{,}85 \cdot 10^5$ *ккал/л* жидкой фракции. Ю. Петровский

11568. Расчет насадочных колонн. Янке (Berechnung von Füllkörpersäulen. Janke Werner), Chemiker-Ztg, 1957, **81**, № 15, 494—498 (нем.)

Описан способ расчета на основании пленочной теории массопередачи с определением: 1. частных объемных коэф. массопередачи в газовой и жидкостной пленках; 2. эффективной поверхности фазового контакта (определяется графически в зависимости от скорости газа и плотности орошения); 3. общего объемного коэф. массопередачи; 4. средней движущей силы процесса и 5. объема насадки. Л. Елкин

11569. Дистилляционные насадочные колонны. Киршбаум (Packed distillation columns. Kirschbaum E.), Brit. Chem. Engng, 1957, **2**, № 8, 426—427 (англ.)

Рассматриваются вопросы влияния диаметра дистилляционной колонны и её стенок на эффективность ее работы; отмечается, что при замене гладких стенок на гофрированные эффективность насадочных колонн увеличивается. С. Крашенинников

11570. Смоченная и эффективная поверхности в насадочных колоннах. Хикита (充填塔の濡れ面積と有効接觸面積. 疋田晴夫), 硫酸, Рюсан, J. Sulphuric Acid. Assoc. Japan, 1957, **10**, № 3, 7—15 (японск.)

11571. Влияние теплопотерь на процесс ректификации в колонне. Риус-Миро, Отеро-де-ла-Гандара, Клемент-Касадо (Efecto del no-adiabatismo en las columnas de rectificacion. Ríus Miró A., Otero de la Gándara J. L., Clement Casado J. M. a), An. Real. soc. esp. fís. y quím., 1957, **B53**, № 5, 391—402 (исп.; рез. англ.)

Выполнен теоретич. анализ влияния теплопотерь на процесс ректификации и получены соотношения, позволяющие вычислить высоту, эквивалентную теоретич. тарелке, для неадиабатич. колонны, основываясь на значении этой величины для колонны, работающей в адиабатич. условиях, кол-ве тепла, отдаваемого в окружающую среду, и скорости пара на входе в колонну. Для эксперим. проверки сделанных выводов проведен ряд опытов в четырех различных лабор. колонках (насадочных и со смоченными стенками) на системах этанол — вода и бензол — четыреххлористый углерод. Показано, что опытные данные удовлетворительно согласуются с выведенными ур-ниями. Ю. Петровский

11572. Выделение чистых компонентов из смеси методом ректификации в ряде колонн. Тарьель (Production de corps purs à partir d'un brut dans plusieurs colonnes en série. Tariel Louis), Génie chim., 1957, **77**, № 6, 174—178 (франц.; рез. англ., исп.)

Ректификация смесей в нескольких последовательно включенных колоннах, работающих при различных давлениях, позволяет уменьшить энергетич. затраты на разделение. Такая система позволяет использовать тепло нижнего продукта предшествующей колонны для нагревания куба последующей, а дистиллят последующей колонны — для конденсации паров дистиллята предшествующей. Показано, что применительно к разделению смеси фенола и крезола можно таким способом получить существенную экономию в энергетич. затратах. Ю. Петровский

11573. Номограммы для определения факторов отпарки и поглощения. Шелтон (Better stripping and absorption factors. Shelton R. O.), Petrol. Refiner, 1957, **36**, № 4, 153—160 (англ.)

Для расчета дистилляционной аппаратуры, служащей для разделения многокомпонентных смесей, в практике нефтепереработки получили распространение факторы отпарки S и поглощения A, определяемые соотношениями: $S = KV/L$ и $A = L/(KV)$, где K — константа равновесия; L, V — мол. потоки жидкости и пара (Edmister W. C., Industr. and Engng Chem., 1943, **35**, 837). Составлены номограммы для определения S и A.

охватывающие значения S_1/S_n или A_n/A_1 в пределах 0,6—5,0 и число теоретич. ступеней 2—100. Индекс «1» относится к нижней тарелке, а «n» — к верхней тарелке. Ю. Петровский

11574. **Частичная конденсация двухкомпонентных смесей. Киршбаум, Липхардт** (Teilkondensation von Zweistoffgemischen. Kirschbaum Emil, Lipphardt Günter), Chem.-Ingr-Techn., 1957, 29, № 6, 393—397 (нем.; рез. англ., франц.)

Экспериментально исследован процесс разделения смеси этанол-вода при частичной ее конденсации на наружной поверхности вертикальной медной трубы (Т) длиной 1 *м* и диам. 38 *мм* в зависимости от состава смеси, скорости ее движения и величины $v = C/D$, где C — общее кол-во сконденсировавшейся смеси, D — оставшееся кол-во пара. Установлено, что максим. разделение имеет место при невысоких тепловых нагрузках поверхности Т и движении паровой смеси в конденсаторе снизу вверх с малой скоростью. Исследована также теплоотдача при конденсации паровой смеси на поверхности Т. Отмечено, что коэф. теплоотдачи в зависимости от состава может уменьшаться, возрастать или проходить через максимум при увеличении разности т-р между стенкой и паровой смесью. Р. Артым

11575. **Новый тип насадки для ректификационных колонн. Брагг** (Goodloe column packing. Bragg L. B.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 7, 1062—1066 (англ.)

Элемент насадки представляет собой спираль, образуемую свертыванием ленты, сплетенной особым образом из проволоки. Отмечается, что образующиеся при этом каналы для прохождения жидкости и газа представляют собой извилистые капилляры, что увеличивает поверхность фазового контакта. Приводятся результаты опытов по разделению смеси бензолэтилендихлорид в насадочной колонке диам. 25 *мм*, наполненной описанной насадкой. На графиках представлены изменения высоты, эквивалентной одной теоретич. тарелке, падения давления и удерживающей способности в зависимости от линейной скорости пара. С. К.

11576. **Новый метод определения оптимальной конструкции колпачковых тарелок. Часть IV. Пример расчета. Болс** (New process design methods for optimum bubble — cap tray design. Part IV — design example. Bolles William L.), Petrol. Pross., 1956, 11, № 5, 109—120 (англ.)

На примере расчета ректификационной колонны для разделения смеси бензола и толуола с нагрузкой по пару 110 *т/час* подробно рассматривается применение приведенных в предыдущих сообщениях (РЖХим, 1957, 53502) расчетных ур-ний. Сравниваются 6 различных конструкций тарелок с целью выбора оптимальной. С точки зрения миним. стоимости наиболее выгодными оказываются тарелки с разделением жидкости на 2 потока, снабженные круглыми колпачками диам. 100 *мм* с трапецеидальными прорезями. В. Коган

11577. **Исследование скорости молекулярной дистилляции. Наган, Тамаи, Ямадзи** (分子蒸留速度の基礎的研究. 永井雄三郎, 玉井康勝, 山路功), 工業化学雑誌, Когё кагаку дзасси, J Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 7, 856—860 (японск.)

11578. **Массопередача в газовой фазе на ситчатых тарелках. Соломаха Г. П., Матрозов В. И.,** Кислород, 1957, № 2, 16—26

Исследована массопередача в газовой фазе при абсорбции аммиака водой из воздушно-аммиачной смеси на 7 различных ситчатых тарелках, характеризовавшихся диаметром отверстий 0,9—2,0 *мм* и свободным сечением 6,95—22,6%. Опыты проводились в двух колоннах диам. 200 *мм* с прозрачными стенками при скорости газа до $W = 1{,}6$ *м/сек*. На основании анализа опытных данных и визуальных наблюдений установлено существование трех режимов беспровальной работы ситчатых тарелок: неравномерной работы; равномерной работы (и ячеистой пены) и открытых газовых факелов. С увеличением W статич. давление на тарелке проходит через минимум; соответствующая этому минимуму скорость газа совпадает с началом режима открытых факелов. Трем указанным режимам отвечают различные условия абсорбции, отличающиеся зависимостью коэф. массопередачи $K_{ог} \cdot a$ от W, причем в пределах каждого режима $K_{ог} \cdot a$ пропорционален W. Во всех случаях $K_{ог} \cdot a$ возрастает с увеличением интенсивности орошения и высоты сливной перегородки. Число единиц переноса N на тарелке с увеличением W уменьшается, стремясь к постоянному значению в режиме открытых газовых факелов. В области $W \leqslant 0{,}8$ *м/сек* перенос основного кол-ва в-ва происходит в зоне пены, а влияние интенсивности орошения и параметров тарелки на величину $K_{ог} \cdot a$ проявляется через изменение высоты слоя пены. Получены эмпирич. критериальные ур-ния для определения $K_{ог} \cdot a$ и N в режимах равномерной работы и открытых газовых факелов. Ю. Петровский

11579. **Изучение процесса адсорбции во взвешенном слое адсорбента. Романков П. Г., Немет Е. С.,** Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, 1957, вып. 39, 34—43

В стеклянных трубках внутренним диам. 32—125 *мм* исследована кинетика адсорбции паров бензола, ацетона, метанола и этанола из воздуха во взвешенном слое адсорбента (угли БАУ и АГ с размером зерен 0,5—2 *мм*). Конц-ия адсорбируемого в-ва составляла 4—28 *мг/л*. Высота взвешенного слоя изменялась от 30 до 700 *мм*. Получено критериальное ур-ние, характеризующее кинетику процесса адсорбции до начала проскока $Ki = 5{,}5 \cdot 10^{-5} Re^{0{,}8} Pr^{0{,}67} (C_{пр}/C_0)^{-0{,}88} (h_0/d_а)^{0{,}36} (d_з/d_а)^{0{,}07} \times$ $\times (\delta_1/\delta_2)^{0{,}86}$, где Ki и Pr — диффузионные критерии Кирпичева и Прандтля, Re — критерий Рейнольдса, C_0 и $C_{пр}$ — исходная конц-ия газовой смеси и конц-ия газовой смеси над адсорбентом в момент проскока, объемные доли; h_0 — высота взвешенного слоя, *м*; $d_а$ — диаметр трубы, *м*; $d_з$ — средний диаметр зерен адсорбента, *м* и δ_1 и δ_2 — кажущиеся уд. веса углей АГ и БАУ, *кг/м³*. Ур-ние учитывает влияние концентрационного, геометрич. и структурного симплексов. В. Коган

11580. **Характеристика эффективности смешения в условиях встряхивания системы. Родс, Гейден** (Characterization of agitation effects in shaken flasks. Rhodes Richard P., Gaden Elmer L., Jr), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 8, 1233—1236 (англ.)

На системе р-р сернокислой меди — твердые частицы ионообменной смолы (Amberlite JR-120) проведено исследование процесса массопередачи между жидкой и твердой фазами в условиях непрерывного встряхивания системы. Эффективность смешения определялась по времени достижения равномерного окрашивания системы при добавлении в нее красителя. Приводится зависимость между временем смешения, коэф. массопередачи и др. величинами, характеризующими скорость протекания процесса. Установлено, что при встряхивании процесс массопередачи идет значительно медленнее, чем при обычном перемешивании системы. С. Крашенинников

11581. **Расслаивание фаз и массопередача в циклоне для системы жидкость — жидкость. Симкин, Олни** (Phase separation and mass transfer in a liquid-liquid cyclone. Simkin D. J., Olney R. B.), A. I. Ch. E. Journal, 1956, 2, № 4, 545—551 (англ.)

Изучен процесс непрерывной экстракции в циклоне диам. 10 *см* для системы вода — монобутиламин (МБА)—

керосин при объемном соотношении потоков от 1 : 3 до 9 : 1. Исследовано влияние ширины щели и падения давления в вентиле на трубопроводе для поступления смеси, объема циклона, объемного соотношения потоков на эффективность расслоения и массопередачи. Эффективность расслоения определяли по ур-нию: $E_S = (Q_0/Q_f) \times \times [(y_0 - y_f)/y_f(1 - y_f)]$, где Q_0 и Q_f — объемные скорости вытекающего и поступающего потоков; y_0, y_f — объемная доля легкой фазы в вытекающем и поступающем потоках. Эффективность массопередачи определяли долей теоретич. ступени, рассчитываемой по ур-нию: $N = \lg[(Cy_2 - x_2)/(Cy_1)]/\lg[C(y_2 - y_1)/x_2]$, где C — коэф. распределения; y_1, y_2 — конц-ия МБА в входящем и выходящем керосине, *г/г*; x_2 — конц-ия МБА в поступающей воде, *г/г*. Исследования показали, что E_S изменяется обратно пропорционально N. При изменении падения давления в вентиле от 26 до 10 *мм* рт. ст. N изменяется от 35 до 77%, а E_s — от 81 до 46%. В одном циклоне нельзя одновременно получить высокую эффективность экстракции и хорошее расслаивание. К. С.

11582. Современные исследования в области экстракции в системе твердое тело — жидкость. Сато (固體抽出に關する最近の研究. 佐藤忠正), 化學工學 Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1957, 21, № 4, 206—209 (японск.)

Обзор. Библ. 40 назв. М. Гусев

11583. Современные исследования в области экстракции в системе жидкость — жидкость. Камияма (液液抽出に關する最近の研究. 上山惟恒), 化學工學, Кагаку когаку Chem. Engng (Japan), 1957, 21, № 4, 210—214 (японск.)

Обзор. Библ. 50 назв. М. Гусев

11584. Сопротивление пограничных пленок при экстракции в системе жидкость — жидкость. Хирата, Хаякава (液々抽出機構と界面抵抗. 平田光穗, 早川豐彦), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1957, 21, № 4, 215—219 (японск.)

Обзор. Библ. 25 назв. М. Гусев

11585. Использование процессов экстракции в промышленности. Хаяси (新しい抽出プロセス. 林建樹), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1957, 21, № 4, 220—224 (японск.)

Обзор. Библ. 16 назв. М. Гусев

11586. Применение центробежного экстрактора Подбильняка для экстракции растворителями в системе жидкость — жидкость. Цудзи (ポドビルニヤク遠心多段液液溶劑抽出裝置. 辻弘), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1957, 21, № 4, 238—240 (японск.)

11587. Экстракционная установка Лурги. Яно (ルルギ (Lurgi) 式抽出裝置. 矢野武夫), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1957, 21, № 4, 241—242 (японск.)

11588. Экстракционные колонны с пульсирующим устройством. Сироцука (脈動抽出塔. 城塚正), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1957, 21, № 4, 243—245 (японск.)

Обзор. Библ. 21 назв. М. Гусев

11589. Экстракционные колонны с перемешивающими устройствами. Эгути (攪拌機付抽出塔. 江口彌), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1957, 21, № 4, 246—248 (японск.)

Обзор. Библ. 26 назв. М. Гусев

11590. Фреоны как растворители при экстракции. Кубоути, Като (抽劑としてのフレオン. 久保內良彥, 加藤薫), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1957, 21, № 4, 261—263 (японск.)

Обзор. Библ. 11 назв. М. Гусев

11591. О замечаниях И. Н. Ципариса по поводу статьи В. В. Кафарова и Л. А. Гордиевского «Основные принципы выбора растворителя для разделения азеотропных систем методом экстрактивной дистилляции». Коган В. Б., Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 3, 498—500

Дается сравнительная оценка известных методов выбора разделяющих агентов для процессов экстрактивной дистилляции. Все методы разделены на 2 группы, основанные на использовании данных о свойствах р-ров и данных о свойствах компонентов. Показано, что ошибочность точки зрения И. Н. Ципариса (РЖХим, 1957, 21677) заключается в переоценке роли второй группы методов. Г. Фонарева

11592. Массообмен в непрерывнодействующем смесителе. Хамфри, Ван-Несс (Mass transfer in a continuous-flow mixing vessel. Humphrey D. W., Van Ness H. C.), A. I. Ch. E. Journal, 1957, 3, № 2, 283—286 (англ.)

Экспериментально исследовался массообмен при растворении кристаллов пентагидрата тиосульфата натрия в потоке воды при постоянной добавке в него кристаллов. Опыты проводились в смесителе диам. 300 *мм*, высотой 380 *мм*, со сменными мешалками диам. 100 *мм*: трехлопастной пропеллерной (I) и 6-лопастной турбинной (II). Скорость вращения (в об/мин): I 400—1300, II 200—600. Расход воды 4,9 *л/мин*, расход кристаллов (в *г/мин*): I 105, II 75—125. Размеры исходных кристаллов: I 4,2 ÷ 3,2 *мм*, II 6,3 ÷ 4,2; 4,2 ÷ 3,2; 3,2 ÷ 2,1 *мм*. Для расчета коэф. массообмена K' выведено ур-ние: $K'd/D_s = a[\mu/(\varrho D_s)]^{0,5}[nd^2/\varrho\mu]^b$. Для I $a = 0,13$, $b = 0,58$, для II $a = 0,0032$, $b = 0,87$. В ур-нии D_s — коэф. диффузии соли в воде, μ — вязкость р-ра, ϱ — плотность р-ра, n — число оборотов мешалки, d — диаметр смесителя. Н. Кондуков

11593. О механизме переноса вещества внутри материала в процессе конвективной сушки. Шубин А. С., Тр. Моск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1957, вып. 8, 115—124

Исследован процесс сушки влажного песка при различных т-рах (25—250°) сушильного агента стационарным и нестационарным методами с применением радиоактивных изотопов с целью определения критерия фазового превращения и изучения процесса переноса жидкой и парообразной влаги. По мере повышения т-ры возрастает интенсивность фазового превращения и внутреннее испарение захватывает более глубоко лежащие слои материала; при 150° фазовое превращение протекает во всей массе, а поступление жидкости к поверхности из глубины материала резко сокращается. Внутреннее испарение влаги существенно влияет на процесс переноса в-ва, повышая градиент общего давления; последний растет из-за увеличения объема пара в постоянном объеме пористого материала. Повышение давления препятствует выходу влаги на поверхность, что уменьшает интенсивность сушки. Повышение влагосодержания изменяет процесс переноса в-ва при сушке: до 2% сушка происходит за счет мол. диффузии парообразной влаги; при большем влагосодержании происходит мол. перенос жидкости. Выведены ур-ния для вычисления интегральных критериев фазового превращения и распределения фазового превращения. Показано, что кривая распределения интенсивности внутреннего испарения по толщине образца имеет параболич. вид. Н. Кондуков

11594. Исследование явлений переноса в процессах испарения. Лыков А. В., Тр. Моск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1957, вып. 8, 237—245

Экспериментально исследована сушка тел различной формы из гипса (пластин, цилиндров, шаров и конусов), которые располагались различным образом по отношению к потоку воздуха. Найдено, что интенсивность испарения не зависит от формы и расположения образца, а при заданном режиме сушки (в области

$9000 < Re < 35\,000$) является функцией поверхности испарения A. Если в качестве характерного размера тела выбрать $l = \sqrt{A}$, то результаты опытов, проделанных при неизменном значении критерия Гухмана, отображаются эмпирич. соотношением $Nu = 4{,}66 \cdot Re^{0{,}4}$; пониженное значение степени при Re, характеризующее ослабление гидродинамич. фактора, обусловливается изменением механизма переноса в пограничном слое.

А. Ровинский

11595. **Изменение состава факела, образованного распылением струи двухкомпонентной жидкости, при испарении под атмосферным давлением. Калверуэлл, Граундс, Лам, Стивенс** (Composition change in binary-component spray vaporization at atmospheric pressure. Culverwell J. F., Grounds P. W. Lamb G. G., Stevens W. F.), A. I. Ch. E. Journal, 1956, 2, № 4, 555—560 (англ.)

Установка для проведения опытов состояла из нагреваемой камеры, распыляющего сопла, охлаждаемого поддона для сбора не успевших испариться капелек факела, контрольно-измерительных приборов и соответствующей арматуры. В качестве распыляемой жидкости использовалась двухкомпонентная система: o-$C_6H_4Cl_2$ — тетрахлорэтилен. Испарение производилось в воздухе, нагретом до т-ры 204—538°, причем начальные размеры капелек факела находились в интервале значений от 20 до 400 μ. В результате проведенных опытов было установлено, что в процессе испарения изменение состава капелек определяется т-рой воздуха, конструкцией и размерами распыляющего сопла и начальным составом распыляемой жидкости. Для определения состава факела на определенном расстоянии от нижней кромки сопла предложен аналитич. метод расчета. Сопоставление рассчитанного состава факела с экспериментально найденным показало, что удовлетворительная сходимость между ними достигалась в том случае, если расстояние между нижней кромкой распыляющего сопла и поддоном не превышало 12,5 *см*; при больших расстояниях расхождение между опытными и рассчитанными величинами быстро увеличивалось.

В. Реутский

11596. **Сушка с распылением форсункой. Камингс, Колдрен** (Jet spray dryer. Comings E. W., Coldren C. L.), Chem. Engng Progr., 1957, 53, № 5, 231—236 (англ.)

Экспериментально исследован процесс сушки р-ров и суспензий в распылительной сушилке, в которой жидкость (Ж) разбрызгивается форсункой с помощью горячего воздуха. Центральная трубка форсунки (диам. 2,5 *мм*) окружена рубашкой, по которой циркулирует охлаждающая вода, и размещена по оси сопла, в который подается первичный горячий воздух при т-ре 200—320°. Сопло смонтировано по оси сушильной камеры из гладкой стальной трубы с внутренним диам. 150 *мм*, длиной 1570 *мм*, по которой продувается поток вторичного воздуха при т-ре ∼95° или несколько выше; в начале камеры установлена решетка для равномерного распределения вторичного воздуха по ее сечению, а в конце камеры — циклон для отделения сухих частиц. Так как Ж вводится непосредственно в поток горячего воздуха, движущегося с большой скоростью, удается получить частицы предельно малого размера; напр., при скорости 180—220 *м/сек* размер частиц составляет 4,95—4,41 μ. При этом сильно увеличивается поверхность капель на единицу веса Ж, возрастает коэф. теплоотдачи и коэф. диффузии паров с поверхности капель, улучшаются условия подвода тепла к каплям, благодаря высокой турбулизации капли хорошо перемешиваются с воздухом и равномерно распределяются в потоке, резко сокращается время пребывания частиц при повышенных т-рах, причем это время легко регулируется и одинаково для всех частиц; в проделанных опытах время сушки менялось в пределах 0,001—0,06 сек. Для нормальной работы сушилки необходимо выбирать достаточно большое соотношение между кол-вом вторичного воздуха G_2 и первичного G_1. Так, при $G_2/G_1 < 5{,}65$ была замечена некоторая рециркуляция воздуха в камере и изменение давления; увеличение G_2/G_1 приводит к разрушению струи первичного воздуха и спокойному потоку в камере.

А. Ровинский

11597. **Сушка диатомовой изоляции инфракрасными лучами. Ключарев А. Е.**, Тр. Моск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1957, вып. 8, 85—95

Экспериментально исследован процесс сушки диатомовой изоляции ИК-лучами от излучателей в виде горизонтального или вертикального цилиндра, покрытого теплоизоляцией, или от газового пламени.

А. Ровинский

11598. **Оборудование для сушки вымораживанием. Ота** (凍結乾燥装置について．太田勇夫)， 眞空工業, Синку когё, Vacuum Engng, 1957, 4, № 5, 137—141 (японск.)

11599. **Применение данных о контроле качества к расчету непрерывного химического процесса. Хасии** (品質管理を連續反應工程の設計に應用した一例．橋井榮太郎)，品質管理, Хинсицу канри, Statist. Quality Control, 1957, 8, № 5, 21—25 (японск.)

11600. **Факторы, которые необходимо учитывать при внедрении результатов лабораторных исследований в производство. I. Теплоотвод в слое неподвижного катализатора и регулирование температуры в зоне реакции. Морикава, Этигоя** (研究の工業化に際し考慮すべき因子について．その1．固定触媒層における反應熱の除去と反應温度の調節．森川清，越後谷悦郎)，油脂化學協會誌, Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan, 1956, 14, № 10, 589—596 (японск.)

11601. **Относительное влияние массопередачи и кинетики реакции на работу контактных аппаратов с неподвижным катализатором. Холшер** (Relative importance of mass transfer and chemical reaction in fixed-bed converters. Hoelscher H. E.), A. I. Ch. E. Journal, 1957, 3, № 1, 144, 8M—9M (англ.)

Рассматриваются два способа определения относительного влияния кинетики р-ции и массопередачи на скорость р-ции в контактном аппарате со стационарным катализатором: 1) сравнение парц. давления реагирующего в-ва в газовой фазе с рассчитанным по ур-нию Янга и Хоугена (Yang K. H., Hougen O. A., Chem. Engng. Progr. 1950, 46, 146) и 2) измерение степени конверсии при разных скоростях газа. Отмечается, что уменьшение времени контакта при увеличении скорости газа, движущегося через слой катализатора постоянной длины, затрудняет анализ относительного влияния указанных выше факторов. Единственным надежным способом определения влияния массопередачи на степень конверсии является способ определения при разных скоростях газа, но одинаковом времени контакта.

В. Коган

11602. **Отвод тепла в трубчатых реакторах при эмульсионной полимеризации. Грубый** (Odvod tepla u trubkových reaktorů při emulsních polymeracích. Hrubý Mirko), Chem. průmysl., 1957, 7, № 6, 321—326 (чешск.; рез. русск., англ.)

Теоретически исследован вопрос об отводе тепла в трубчатых реакторах в условиях ламинарного и турбулентного режимов при осуществлении р-ций нулевого порядка. Получены соотношения для расчета емкости реактора и скорости полимеризации. Для частного случая полимеризации хлорвинила построена диаграмма, связывающая производительность трубчатого реактора, диаметр и длину трубок, скорость полимеризации. Показано, что для эмульсионной поли-

меризации рассматриваемый тип реактора не является оптимальным, как это принято считать.

Ю. Петровский

11603. Изучение процесса в трубчатых реакторах. Уигер, Холшер (Rate studies in tubular reactors. Weger Eric, Hoelscher H. E.), A. I. Ch. E. Journal., 1957, **3**, № 2, 153—156 (англ.)

В реакторе с Pt-Pd-катализатором, нанесенным на внутреннюю поверхность трубки, проведено изучение процесса гидрирования этилена, пропилена и бутена-1. Опыты проводились при т-ре 35—40° в пределах Re = 125 ÷ 2300 и при содержании водорода на входе в реактор 58—95%. Для изменения времени контакта опыты проводились на трубках различной длины 23; 34 и 46 *см*. На основе анализа температурных условий протекания р-ции и значений энергии активации сделано заключение, что в данном случае определяющим фактором является скорость хим. р-ции. Выведено приближенное ур-ние для расчета константы скорости р-ции.

С. Крашенинников

11604. Об отвеивании тонкой пыли из возврата при размоле антрацита в шаровых барабанных мельницах. Фаерштейн Д. Г., Теплоэнергетика, 1957, № 8, 89—91

Отмечается, что наличие значительного кол-ва пыли, образующейся при размоле антрацита в барабанной шаровой мельнице, циркулирующей в системе вместе с возвратом, снижает эффективность ударного действия шаров, понижая тем самым общую производительность установки. Указывается, что применение отвеивания тонкой пыли из возврата в дополнительном сепараторе значительно повысило производительность мельницы и снизило расход электроэнергии. Приводится схема установки, оборудованная дополнительным сепаратором возврата, и дается порядок расчета коэф. отвеивания возврата. Указывается, что при установившемся режиме работы установки кратность циркуляции и к. п. д. основного и дополнительного сепараторов могут определяться таким же путем, как и при работе установки без отвеивания пыли.

С. Крашенинников

11605. Повышение эффективности шаровых мельниц. Халбарт, Фрейман (Ball mills-their efficiency can be improved. Halbart George J., Freymann Victor F.), Rock Prod., 1957, **60**, № 6, 157, 158, 160, 162, 190, 192, 196, 198 (англ.)

Изложен метод аналитич. и графич. расчета сил, действующих со стороны всей массы загруженных шаров (Ш) на стенки вращающегося барабана шаровой мельницы в различных точках его поверхности. Метод основан на использовании условий равновесия Ш во вращающемся барабане. В результате рассмотрения суммы сил, действующих на поверхность вращающегося барабана со стороны загруженных Ш, установлено неравенство, позволяющее определить миним. коэф. трения между материалом Ш и футеровкой барабана, при котором Ш еще не будут скользить относительно стенки барабана, и намечены пути расчета потерь энергии, обусловленных скольжением Ш.

В. Реутский

11606. Перемещение твердых тел в химической промышленности. Деусс (La manutention des solides dans l'industrie chimique. Dehousse J.), Ind. chim. 1957, **44**, № 475, 35—40 (франц.)

Описаны различные виды механич. транспортирующих устройств для непрерывного перемещения материалов, в частности транспортеры с гибкой плоской или вогнутой лентой, ковшевые элеваторы, скребковые, шнековые и вибрационные транспортеры. Даны краткие сведения о механизмах для периодич. перемещения твердых тел. Приведены данные о гидро- и пневмотранспорте, в частности, о транспортировке в псевдоожиженном состоянии. Даны указания по выбору транспортирующего оборудования в зависимости от условий перемещения материала и его свойств.

С. Гинзбург

11607. Номограмма для определения объема жидкости. Перчас (Tank contents nomogram. Purchas D. B.), Brit. Chem. Engng, 1957, **2**, № 8, 442 (англ.)

Приводится номограмма для определения объема жидкости в вертикальных цилиндрич. резервуарах со сферич. днищем по диаметру резервуара и высоте его заполнения.

С. Крашенинников

11608 К. Курс лекций «Процессы и аппараты химической технологии». Ч. 2. Теплодиффузионные процессы. Вып. 7. Сост. **Авербух Я. Д., Заостровский Ф. П., Матусевич Л. Н.**, Уральский политехн. ин-т. Свердловск, 1957, 98 стр., илл.

Вып. 6 см. РЖХим, 1957, 50201

11609 К. Абсорбция в химической промышленности. Рамм, перевод с русского (Procesy absorpcyjne w przemyśle chemicznym. Ramm V., tłum. z rosyjskiego, Warszawa, Panstw. Wydawn. Techniczne, 1956, 344 s. 4 tabl. rys., 36 zł.) (польск.)

11610 Д. Экспериментальное исследование сопротивления и конвективного теплообмена при движении воздуха в коротких трубах при малых значениях числа Рейнольдса. Федорко П. П. Автореф. дисс. канд. техн. н., Ленингр. ин-т инж. водн. трансп., Л., 1957

11611 П. Групповое выдвижение электродов из электрофильтра. Уинклплек (Drawer removal for precipitator electrodes and collectors. Winklepleck Roy Gordon) [Apra Precipitator Corp.] Пат. США 2738027, 13.03.56

Усовершенствование электрофильтра с вращающейся системой секторных электродов, освобождаемых от осажденной пыли поочередной продувкой сжатым газом, состоит в применении выдвижного устройства для соединенных в группы осадительных и коронирующих электродов.

Ю. Скорецкий

11612 П. Фильтр из ткани. Геркен (Filtre en tissu. Guerquin Michel-Pierre-Marie-Henri). Франц. пат. 1118447, 6.06.56

В простых мешочных фильтрах фильтрат стекает вдоль полотна и только в самой нижней точке последнего отделяется; в связи с этим фильтр имеет низкую производительность. Для увеличения последней к ткани крепятся нити, которые свисают вниз и отводят фильтрат.

З. Хаимский

11613 П. Вращающийся фильтр. Перье (Filtre rotatif. Perrier Daniel). Франц. пат. 1114915, 18.04.56

Фильтр состоит из нескольких фильтрующих цилиндров *1*, расположенных по окружности вокруг полого вала *2*. Каждый *1* вращается вокруг собственной оси и вокруг *2*. Фильтр погружен в резервуар, по которому протекает сгущаемая суспензия *3*. Фильтрация происходит под действием столба суспензии. Фильтрат из каждого *1* удаляется по трубе *4* с отверстиями *5* и поступает в сборное устройство *6*. Отсюда фильтрат через *2* переливается в резервуар *7*. Удаление осадка с каждого *1* происходит в тот момент, когда он, находясь в самом верхнем положении, не подвергается давлению гидростатич. столба жидкости. (Рис. см. стр. 241).

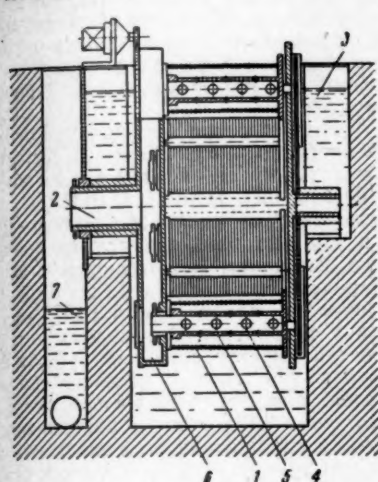
З. Хаимский

11614 П. Усовершенствование многоступенчатых механических центрифуг со шнеками. Лагийарр (Perfectionnements aux appareils centrifuges pour la séparation de solides contenus dans un liquide. La

guilharre Pierre-Robert). Франц. пат. 1114535, 13.04.56

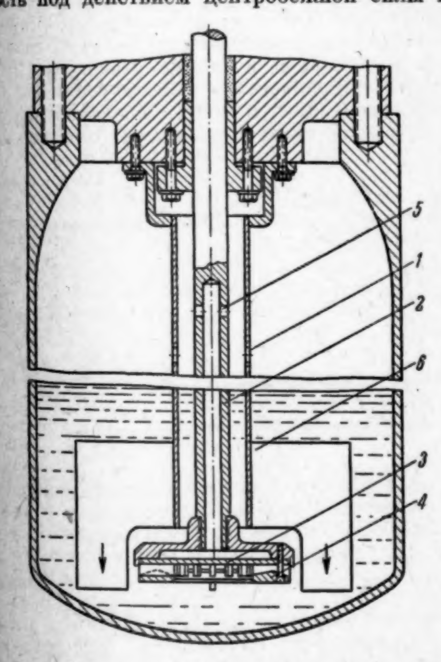
Усовершенствование состоит в том, что маточная жидкость или промывная вода, скапливающаяся в расширенной части конуса, отводится в предыдущую ступень через трубу и вводится в эту ступень на некотором расстоянии от выхода твердого продукта, исключая таким образом увлечение последнего маточной жидкостью. З. Хаимский

К реф. 11613 П



11615 П. Аппарат для смешения газа и жидкости. Эпрехт (Gas-liquid mixing apparatus. Epprecht Edward H.) [American Instrument Co. Inc.]. Пат. США 2743914, 1.05.56

Перед началом работы аппарат заливается жидкостью ниже уровня отверстий *1*. При вращении вала *2* жидкость под действием центробежной силы перемещается от центра к периферии между пластинками *3* и *4*. Вследствие этого подсасывается газ, который проходит отверстия *1* и *5*, канал в *2* и отверстия в *3*



(на рис. не показаны). При этом происходит интенсивное перемешивание газа и жидкости. Для улучшения турбулизации потока установлены перегородки *6*. Б. Сумм

11616 П. Усовершенствование многоступенчатых конических центрифуг со шнеками. Сибуа (Perfectionnements apportés aux appareils pour la séparation par centrifugation de solides contenus dans un liquide. Ciboit Jacques-Jean). Франц. пат. 1114545, 13.04.56

Усовершенствование состоит в том, что в конце каждой ступени центрифуги отверстие, откуда твердый продукт поступает на последующую ступень, несколько смещено по отношению к выходу маточной жидкости или промывных вод и таким образом твердый продукт не увлекается последними. З. Хаимский

11617 П. Оросительное устройство. Хески (Procédé et appareil pour répartir et projeter des liquides sur des surfaces circulaires. Hesky Hans [Friedrich UHDE G. m. b. H.]. Франц. пат. 1114755, 17.04.56

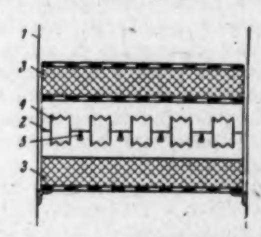
Оросительное устройство состоит из круглой распределительной пластины с двумя рядами распределительных каналов, расположенных по двум концентрич. окружностям и наклоненных под различными углами к горизонту; в пластине имеется еще центральный конич. вертикальный канал. Под пластиной расположена смесительная камера. З. Хаимский

11618 П. Аппарат для термодиффузионного разделения жидкостей. Джонс, Милбергер (Thermal diffusion apparatus and method. Jones Arthur Letcher, Milberger Ernest C.) [The Standard Oil Co.]. Пат. США 2742154, 17.04.56

Аппарат состоит из 2 вертикальных соосных труб, образующих кольцевой зазор размером 0,29 *мм*, закрытый в верхней и нижней частях. Внешняя труба нагревается электронагревателем, а внутренняя — охлаждается. Аппарат снабжен штуцерами, расположенными на разной высоте, для взятия проб. Разделяемая смесь вводится по нижнему штуцеру. В результате разделения смеси равных кол-в циклогексана и 2-4-диметилпентана (т-ры кипения при 1 *ата* отличаются на 0,24°) при разности т-р между трубами в 22,7° по истечении 100 *час* получены чистые продукты в кол-ве 30% от их содержания в исходной смеси. Р. Артым

11619 П. Устройство для контактирования газов или паров с жидкостями. Бер, Энгель (Vorrichtung zum Inberührungbringen von Gasen und Dämpfen mit Flüssigkeiten. Bähr Johannes, Engel Erich) [Elfriede Ella Bähr, geb. Schnadt]. Пат. ФРГ 954689, 20.12.56

Устройство для контактирования газов или паров с жидкостями состоит из корпуса *1*, внутри которого

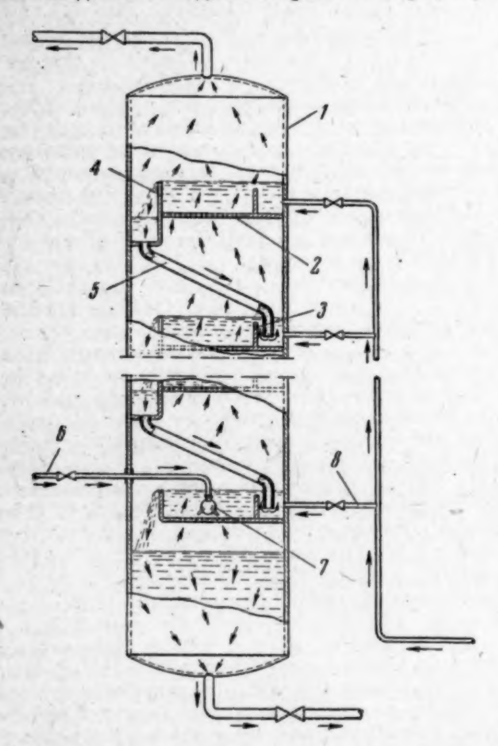


помещены чередующиеся распределительные устройства *2* и устройства *3*, заполненные насадкой. *2* представляют собой горизонтальные перегородки, снабженные патрубками *4* для прохода газа или пара и имеющие мелкие отверстия *5* для распределения жидкости. *2* и *3* жестко соединяются друг с другом. В. Коган

11620 П. Колонна для контактирования. Браун, Стронг (Contacting tower. Brown Kenneth M.,

Strong James R.) [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2752229, 26.06.56

Описывается конструкция тарельчатой колонны (К) для экстракции в системе жидкость — жидкость, отличающаяся тем, что переливные карманы на всех тарелках находятся на одной стороне. В корпусе *1* рас-



положены ситчатые или колпачковые тарелки *2*, рабочая часть которых находится между переливными порогами *3* и *4*. Переток жидкости с тарелки на тарелку производится по трубам *5*. Порог *3* образует со стенками К карман, обеспечивающий создание гидравлич. затвора. Исходный р-р подается по трубе *6*, снабженной распределителем *7*. Р-ритель может по трубам *8* подаваться на любую тарелку К. В. Коган

11621 П. Аппарат для проведения газовых реакций (Appareil à réaction pour réaction de gaz) [Rheinpreussen A.-G. für Bergbau und Chemie]. Франц. пат. 1099256, 1.09.55 [Génie chim., 1956, 75, № 2, 54 (франц.)]

Предложен вертикальный цилиндрич. аппарат для проведения газовых р-ций, протекающих с выделением тепла. Р-ция протекает в жидкой среде, через которую пропускают газы и в которой находится катализатор в растворенном или суспендированном состоянии. Тепло отводится через систему труб, расположенных в аппарате, по которым осуществляется циркуляция хладагента. З. Хаимский

11622 П. Аппарат для проведения химических реакций в газовой фазе с рекуперацией тепла реакции (Procédé et appareil pour la réalisation de réactions portant sur des fluides gazeux avec récupération de chaleur) [Cie Générale de Construction de Fours]. Франц. пат. 1117265, 22.05.56

Вертикальный цилиндрич. аппарат разделен радиальными продольными перегородками на несколько ячеек, наполненных насадкой для аккумуляции тепла. Над ячейками находится реакционная камера. Реагирующие в-ва поступают через трубопровод и распределительную камеру в часть ячеек, где они нагреваются, после чего проходят через реакционную камеру и затем поступают в другую часть ячеек, где они отдают тепло р-ции насадке. После определенного промежутка времени реагирующие в-ва пропускаются в обратном направлении. З. Хаимский

11623 П. Метод измельчения твердых материалов (Procédé de broyage de matières solides) [Farbenfabriken Bayer Akt.-Ges., Titangesellschaft m. b. H., Alpine A.-G.]. Франц. пат. 1115419, 24.04.56

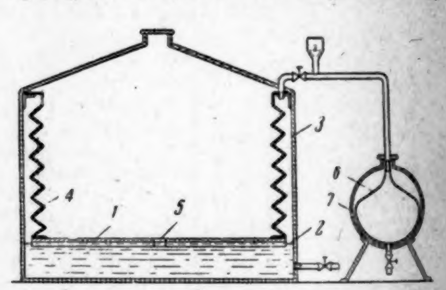
Метод заключается в том, что перед окончательным измельчением предварительно измельченный материал поступает в воздушный сепаратор, где он разделяется на мягкую и твердую фракции, так как последняя имеет больший уд. вес. Метод рекомендован для пол-из-ва пигментов. З. Хаимский

11624 Г. Устройство для периодического дозирования жидкостей. Домбр (Dispositif perfectionné pour le dosage des liquides. Dombre Jean-Pierre-Paul). Франц. пат. 1114550, 13.04.56

Устройство состоит из резервуара с постоянным уровнем, в дне которого имеется отверстие, закрываемое спец. клапаном. Под отверстием клапана расположен мерный сосуд, представляющий собой прозрачный цилиндр, плотно прижатый своей верхней частью к дну резервуара с помощью шпилек. В дне мерного сосуда имеется сливная труба, на конце которой расположено гнездо нижнего клапана. При подъеме спец. клапана мерный сосуд наполняется жидкостью, затем этот клапан опускается, и открывается нижний клапан, при этом жидкость из мерного сосуда стекает в тару. Изменение дозируемой порции осуществляется путем съема клапанов и ввода в мерный сосуд тел с определенным объемом. З. Хаимский

11625 П. Приспособление для уменьшения потерь от испарения при хранении легколетучих жидкостей в резервуарах. Шампанья (Procédé et dispositif pour réduire les pertes par évaporation dans les réservoirs de stockage des liquides volatils. Champagnat Alfred). Франц. пат. 1116444, 8.05.56

Приспособление состоит из экрана *1*, изготовленного из пластмассы и плавающего на поверхности жидкости *2*. *1* подвешен к стенке резервуара (Р) *3* на непроницаемой занавеси *4*. Места соединения *4* с *1* и *3* герметизированы. В центре *1* имеется отверстие *5* для отбора проб, которое может закрываться пробкой.



В случае хранения дорогостоящих жидкостей воздух при заполнении Р можно выпускать не в атмосферу, а в эластичный мешок *6*, заключенный в металлич. сосуд *7*. При опорожнении Р мешок сжимается. З. Хаимский

См. также: Фильтрация 12721. Влияние режима работы фильтр-пресса на скорость фильтрации 12721. Выпарная установка 11881. Теплоизоляционный материал 12168. Теплопередача в трубчатых испарителях 12722. Расчет выпарных аппаратов 12741. Измельчение 11996. Абсорбция 11582. Сушка изделий из глин 119.. Сушка излучением 12856

КОНТРОЛЬНО-ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ. АВТОМАТИЧЕСКОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ

Редакторы *А. М. Дробиз*, *Н. Я. Феста*

11626. **Электрическое и электронное оборудование, применяемое в автоматике для измерения и регулирования.** Зельбштейн (Les équipments électriques et électroniques de mesure et de commande dans l'automatisme. Zelbstein U. L. P.), Mem. Soc. ingrs civils France, 1957, 110, № 3, 234—252 (франц.)

Анализ методов электрич. измерений неэлектрич. величин и описание различных электрич. схем элементов регуляторов. З. Хаимский

11627. **Применение электроники в химической промышленности.** Тояма (化學工業におけるエレクトロニクス. 遠山武), 電子工業, Дэнси когё, Electronician, 1957, 6, № 1, приложение, 78—85 (японск.)

11628. **Новое в измерительной аппаратуре. Преобразователи.** Цуцуми (計装の新傾向. とくに變換器をめぐつて. 堤厚), 化學工業, Кагаку когё, 1957, 8, № 1, 65—67 (японск.)

11629. **Практические вопросы установки измерительных приборов.** Накамура (計器設定の實際問題. 中村幹太郎), 電子工業, Дэнси когё, Electronician, 1957, 6, № 1, 92—97 (японск.)

11630. **Современный контроль процессов на предприятиях химической промышленности.** Тушинский (Z zagadnień nowoczesnej kontroli procesów w zakładach przemysłu chemicznego. Tuszyński K.), Przem. chem., 1957, 13, № 4, 193—194 (польск.)

В общих чертах характеризуется необходимость и значение на хим. з-дах постоянного лабор. и приборного контроля основных параметров технологич. процессов: хим. состава компонентов; т-ры и давления кол-в перемещающихся и реагирующих в-в; чистоты и конц-ии сырья, полуфабрикатов и конечной продукции. Отмечается отставание польской пром-сти в деле выпуска автоматич. анализаторов и предлагаются мероприятия для ликвидации этого отставания. Ю. Скорецкий

11631. **Техника регулирования процессов химической технологии.** Тояма (化學工學と制御工學. 遠山武), 化學工業, Кагаку когё, Chem. Ind. (Japan), 1957, 8, № 4, 2—15 (японск.)

Обзор. Библ. 32 назв. Г. Фонарева

11632. **Об автоматизации регулирования химико-технологических процессов.** Айкава (化學工業プロセスの自動制御について. 相川長彦), 電子工業, Дэнси когё, Electronician, 1957, 6, № 1, 73—77 (японск.)

11633. **Автоматическое регулирование и его применение.** Яманака (自動制御とその應用. 山中卓), 電子工業, Дэнси когё, Electronician, 1957, 6, № 1, 61—67 (японск.)

11634. **Пневматический уровнемер.** Тросколянский (Wodowskazy pneumatyczne. Troskolański Adam Tadeusz), Pomiary, automat., kontrola, 1957, 3, № 1, 6—8 (польск.)

Приведены теоретич. основы, принцип действия и описание конструкций пневматич. измерителей уровня жидкости с периодич. и непрерывной подачей воздуха и мембранных. Ю. Скорецкий

11635. **Измерение уровней воды в резервуарах при помощи телеуровнемеров системы АКХ.** Цейтлин Э. Б., Резников Л. М., Водоснабжение и сан. техника, 1957, № 9, 28—29

11636. **Измерение и автоматическое регулирование уровней воды, растворов и пульп в открытых баках.** Гусаров В. И., Самойлин А. М., Цветн. металлы, 1957, № 8, 63—67

Описываются пьезометрич., электрокондуктометрич. и поплавковые приборы, применяемые на Уральском алюминиевом з-де для контроля и регулирования уровня р-ров и пульп в открытых баках. Г. Людмирская

11637. **Радиоактивный регулятор и сигнализатор уровня.** Аронович В. В., Сумм Б. Д., Хим. пром-сть, 1957, № 4, 32—34

Описывается радиоактивный бесконтактный прибор для регулирования и сигнализации уровня любой среды, разработанный и изготовленный в лаборатории автоматизации ин-та Гипрокаучук. В качестве источника излучения используется Co^{60}. Приемниками излучения служат галогенные самогасящиеся счетчики. Описана работа электронного блока и электропневмопреобразователя. Регулятор может работать как двухпозиционный и как пропорциональный, причем в последнем случае в пределах изменения уровня на ±25 *мм* от контрольной плоскости. Описываются лабор. и промышленные испытания регулятора. Г. Людмирская

11638. **Регулятор уровня жидкости.** Соколин Ш. Л., Белозерский С. С., Новости нефт. техн. Нефтепереработка, 1957, № 6, 13—20

Регулятор уровня жидкости предназначен для дистанционного измерения и автоматич. поддержания заданного уровня жидкости в аппаратах (в пределах 0—600 *мм*), работающих при давлении до 700 *кг/см*^{2}. Регулятор состоит из индукционного датчика, вторичного регулирующего прибора и пневматич. исполнительного механизма. Прибор работает по принципу самоуравновешивающегося моста переменного тока. Регулируемые пределы пропорциональности 5—200%, время изодрома 0,2—50 мин. Основная погрешность измерения 2,5%. Г. Людмирская

11639. **Индуктивный датчик повышенной чувствительности для регистрации линейных и угловых перемещений.** Садовский А. С., Автоматика и телемеханика, 1957, 18, № 9, 802—813

Описывается зубчатый проходной индуктивный датчик, чувствительность которого выше, чем у датчика со сплошным якорем. М. Людмирский

11640. **Измерения проволочными тензометрами.** Брок, Грин (Strain gauge measurements. Broch Jens T., Green William E.), Brüel and Kjaer Techn. Rev., 1957, № 1, 3—24 (англ.; рез. франц., нем.)

11641. **Новый зеркальный микроманометр.** Цуккерман С. Т., Приборостроение, 1957, № 8, 17—20

Описан новый зеркальный микроманометр (М) с пределами измерения: 0—14, 0—30, 0—50, 0—150 *мм* вод. ст. Габариты М: диам. 31 *мм*, длина 88 *мм*. Нелинейность отклонения и гистерезис прибора < 0,5%. Температурная ошибка показаний в пределах (—3,5) — 42° отсутствует. Смещение нуля ~ 0,5% на 1°. Вес 80 *г*. М. Людмирский

11642. **Погрешность стеклянного двухтрубного манометра.** Браш (Potential error in use of a vertical manometer. Brasch J. K.), Air Condit. Heat. and Ventilat., 1957, 54, № 7, 62 (англ.)

Некоторые соображения о влиянии конструктивных размеров 2-трубного жидкостного манометра на его точность. Б. Вольтер

11643. **Специальные трубки для изготовления спиралей Бурдона.** Матьюс (Bourdon elements require special tubing. Mathews Charles C.), Instrum. and Automat., 1957, 30, № 5, 891—893 (англ.)

Приводится классификация и перечень материалов, применяемых для изготовления трубок Бурдона, кратко описана технология их изготовления, а также таблица допусков для круглых трубок, идущих на про-во трубок Бурдона. З. Хаимский

11644. Малоинерционные расходомеры для измерения пульсирующих потоков. Катыс Г. П., Приборостроение, 1957, № 8, 29—31

Обзор различных расходомеров (Р), используемых для измерения пульсирующих потоков: 1) спец. крыльчатые Р; 2) ионизирующие устройства и соответствующие определители местной ионизации, применяемые при измерении низкой частоты пульсации (ЧП) — 30 *гц*; 3) жироскопич. Р для ЧП до 300 *гц*; 4) Р, работающие по принципу измерения усилия Кориолиса, измеряют ЧП до 300 *гц*; 5) Р обтекания; 6) проволочные термоанемометры; 7) малоинерционные ультразвуковые Р; 8) Электромагнитные Р с постоянным или переменным магнитным полем. Г. Людмирская

11645. Измеритель количества тепла. Фельш (Miernik entalpii (ciepłomierz). Felsz Jerzy), Pomiary, automat., kontrola, 1955, **1**, № 3, 79—85 (польск.)

Описано несколько типов приборов, вырабатываемых в СССР, Чехословакии и др. странах для измерения кол-ва тепла (автомат. калориметры), вводимого в приемник в виде горячей воды. Установлена необходимость произ-ва отечественного прибора на основе модели Поллюкс, что позволит использовать детали, входящие в состав других измерительных приборов, вырабатываемых в Польше. K. Tuszyński

11646. Влияние «надтемпературы» термисторов на замер температуры. Циборовский (Wpływ nadtemperatury termistorów na pomiar temperatury. Ciborowski Franciszek), Pomiary, automat., kontrola, 1957, **3**, № 3, 105—106 (польск.)

При измерениях т-ры термометрами сопротивления проходящий ток вызывает нагрев измерительного сопротивления, вследствие чего последнее показывает т-ру более высокую, чем у измеряемой среды. Получающаяся разность т-р именуется «надтемпературой» (НТ) и при технич. измерениях включается в погрешность замеров. Излагается теория и эксперим. проверка метода определения влияния НТ на измерения т-ры в лабор. условиях с помощью чувствительных термисторов (Т). Опытами установлено следующее. 1. Зависимость изменения сопротивления Т от рассеиваемой мощности остается линейной до напряжения на зажимах Т 0,23 *в*. 2. НТ для наибольшей рассеиваемой мощности Т составляет ~0,3° и не зависит от условий охлаждения. 3. При дальнейшем повышении нагрузки Т устанавливается зависимость НТ от условий теплообмена со средой. Так, при напряжении 0,5 *в* разность в НТ для воздуха и воды составляет 0,15°; при 0,7 *в* эта разность повышается до 0,3°. Ю. Скорецкий

11647. Электронно-гидравлический регулятор температуры. Шлиозберг Ю. А., Приборостроение, 1957, № 9, 29—30

Регулятор комплектуется из электронного потенциометра или моста (ЭПД-02, ЭМД-202), гидравлич. усилителя с изодромным устройством и гидравлич. исполнительного механизма. Опыт работы регулятора показал его хорошие динамич. и эксплуатационные качества. Испытан также образец электронно-гидравлич. регулятора аппаратного типа с выносным электронным блоком и электрич. задатчиком. Б. Вольтер

11648. Электронный самопишущий прибор для измерения температуры. Станик (Elektroniczny rejestrator temperatury. Stanik Tadeusz), Pomiary, automat., kontrola, 1957, **3**, № 4, 135—139 (польск.)

Описан разработанный в Польше электронный автоматич. потенциометр (уравновешенный мост). Ю. Скорецкий

11649. Автоматическое регулирование подъема температуры печи. Ламбер, Менре (Régulation automatique de la montée en température dans un four fonctionnant au mélange gaz de ville — air comprimé pour essais d'affaissement sous charge. Lambert A., Meneret J.), Ind. céram., 1956, № 447, 158—162 (франц.)

Описан программный регулятор т-ры. Т-ра измеряется оптич. пирометром, состоящим из объектива, обтюратора, красного фильтра, интерференционного фильтра и серебряно-цезиевого фотоэлемента. Обтюратор служит для создания переменного тока. Фильтр пропускает от 6400 до 7300 A с максимумом при 6800 A. Усиленное напряжение от фотоэлемента подается на нульгальванометр механич. потенциометра с программным регулятором, воздействующим на сервомотор, который с помощью зубчатой передачи управляет воздушным и газовым клапанами одновременно. Одновременно с подачей импульса, соответствующего открытию клапанов, включается реле, которое подает на вход гальванометра экспериментально подобранное небольшое дополнительное напряжение, служащее для обратной связи. В результате компенсации пульсация не превышает величины ±2° при периоде 10—20 сек. Достигнутая однородность т-ры по вертикали в зоне расположения образца составляет ±2° на 70 *мм*. З. Хаимский

11650. Контроль газоотделения при формовке высоковольтного вентиля. Александров Д. Д., Птицын С. В., Изв. Н.-и. ин-та постоян. тока, 1957, сб. 1, 67—73

Описывается термокондуктометрич. газоанализатор, разработанный специально для определения содержания примеси посторонних газов к водороду. М. Людмирский

11651. Непрерывное определение кислорода в отбросном газе вращающейся печи. Курики, Дзинно, Цумура (回轉炉の排ガス中の酸素の連續測定. 功力雅長, 神野博, 津村宗治), セメント技術年報, Сэмэнто гидзюцу нэмпо, 1956, **10**, 129—131. Дискус., 131 (японск.)

11652. Новый сенситометр для производственных целей. Фрилингхаус (Ein neues Betriebs-Sensitometer. Frielinghaus Karl-Otto), Bild und Ton, 1956, **9**, № 8, 202—204 (нем.)

Описана конструкция прибора (сенситометра) для контроля качества фотоматериалов в процессе их произ-ва. В. Лыгин

11653. Окислительная колонна как типовой объект регулирования для химической промышленности. Анисимов И. В., Приборостроение, 1957, № 9, 4—8

Приводится методика и результаты эксперим. определения динамич. характеристик окислительной колонны (К) в произ-ве синтетич. уксусной к-ты. К исследовалась по двум параметрам: по т-ре нижней секции и давлению. С помощью промышленных приборов снимались кривые разгона и частотные характеристики, по которым определялись динамич. свойства К и рассчитывались оптимальные настройки регуляторов т-ры и давления. Оптимальные настройки регуляторов т-ры верхних секций предлагается находить с помощью поправочных коэф. к настройкам регулятора нижней секции. Проверка расчетных настроек на К подтвердила достаточную для практич. целей точность снятия кривых разгона и частотных характеристик сложных систем при помощи промышленных приборов, а также применимость выбранного метода для расчета оптимальных настроек систем, типичных для хим. пром-сти. Б. Вольтер

11654. Регуляторы давления прямого действия. Бирд (Mechanically-loaded pressure regulators. Beard C. S.), Instrum. and Automat., 1957, **30**, № 5, 876—879 (англ.)

Рассмотрены 2 типа регуляторов с весовой и пружинной нагрузкой. Приводятся принципиальные и

конструктивные схемы, затрагиваются некоторые вопросы конструирования регуляторов. Б. Вольтер

11655. **Погрешность расшифровки данных при точечной регистрации. Лебедев А. В.,** Приборостроение, 1957, № 9, 14—15

Дается методика оценки погрешности расшифровки диаграмм приборов с точечной регистрацией. Оценка имеет особое значение для приборов с развертывающим преобразованием. Приводится схема работы таких приборов. Оценка погрешности с помощью предлагаемых косинусоидальных характеристик позволяет правильно подойти к выбору частоты печатания точек (частоты развертки) в каждом конкретном случае. Выводятся ф-лы для такой оценки. Показывается, что с увеличением частоты развертки расширяется полоса пропускания устройства. Б. Вольтер

11656. **Автоматическое регулирование в цементной промышленности. Гото** (セメント工業における自動制御. 後藤菊二), 化學工業, Kaгakv koгё, Chem. Ind. (Tokyo), 1956, 6, № 8, 718—720 (японск.)

11657. **Автоматическое регулирование подачи воздуха для обогрева коксовых печей. Никитин Ю. К.,** Кокс и химия, 1957, № 8, 21—25

Используется общее ур-ние движения газа применительно к каналам коксовых печей, позволяющее найти зависимость между величинами разрежения вверху газовых и воздушных регенераторов и объемами газа и воздуха. Рассматриваются различные варианты автоматизации подачи воздуха, при которых не только подается необходимое кол-во воздуха, но и сохраняется постоянным выбранное разрежение в системе на восходящем или нисходящем потоках. Г. Людмирская

11658. **Применение электроники в сахарной промышленности. Дюсайи** (L'électronique en sucrerie. Dusailly J. F.), Automatisme, 1957, 2, № 7, 258—259 (франц.)

Наиболее важными параметрами, подлежащими автоматич. регулированию в сахарной пром-сти, являются скорость привода машины для резки свеклы, pH в процессе карбонизации, скорость упаривания и время сушки. Последний параметр может быть определен путем измерения влажности методом отражения быстрых нейтронов атомами водорода воды. З. Хаимский

11659 П. **Прибор для непрерывного измерения вязкости жидкостей** (Dispositif pour la détermination continue de la viscosité d'un liquide) [Stamicarbon N. V.]. Франц. пат. 1114492, 12.04.56

Прибор состоит из невысокой цилиндрич. камеры. Измеряемая жидкость вводится тангенциально и выводится с торцов в центре. Такая система характеризуется тем, что при увеличении вязкости сопротивление камеры убывает, и при постоянном напоре будет возрастать кол-во протекающей жидкости. Последняя поступает в сосуд (в случае измерения вязкости суспензий желательно с конич. дном), в дне которого находится отверстие, сопротивление которого зависит от вязкости, так что с увеличением последней возрастает и уровень в сосуде. Последний измеряется пьезометрич. трубкой. В случае опасности засорения отверстия его можно сделать достаточно большим. При этом его сопротивление не будет зависеть от вязкости и уровень будет изменяться только за счет изменения сопротивления цилиндрич. камеры. При этом снижается чувствительность прибора. Изобретение применимо в произ-ве смазочных масел и для измерения вязкости суспензий при произ-ве крахмала, флотации и пр. З. Хаимский

См. также: Промышленное применение масс-спектрометров 11103. Инфракрасные газоанализаторы 11141—11144. Прибор для определения содержания горючих газов в воздухе. 11797. Автоматический титратор 11145. pH-метр 11156. Прибор для непрерывного измерения нитрационной способности кислотных смесей 11150. Вибрационный вискозиметр 11118. Регулирование вязкости 12574. Автоматический контроль при шлихтовании 13325. Применение гамма-излучения для контроля технологич. процессов в резиновой пром-сти 13123. Контрольно-измерительные приборы в бумажной пром-сти 13261. Автоматическое регулирование притока пеногасящих и питательных веществ в бродильную установку 12756.

КОРРОЗИЯ. ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ

Редактор *И. Я. Клинов*

11660. **Коррозия и защита от нее. Окамото** (腐蝕と防蝕. 岡本跡), 化學, Кагаку, Chemistry (Japan), 1957, 12, № 5, 40—45 (японск.)

11661. **Дискуссия по статье: Азиз «Применение статистической теории экстремальных величин к анализу данных о точечной коррозии алюминия». Фелпс. Ответ автора** (Application of the statistical theory of extreme values to the analysis of maximum pit depth data for aluminum by P. M. Aziz. Discussion. Phelps E. H. Author's reply), Corrosion, 1957, 13, № 6, 77 (англ.)
См. РЖХим, 1957, 39912

11662. **Дискуссия по статье: Гатос «Влияние катионов металлов на коррозию железа в кислотах». Гровс. Ответ автора** (Effects of metal cations on the corrosion of iron in acids by Harry. C. Gatos. Discussion. Groves Norman D. Author's reply), Corrosion, 1957, 13, № 6, 77 (англ.)
См. РЖХим, 1957, 25402.

11663. **Коррозия. Клайн** (Corrosion, a versatile vandal. Kline Bernard L.), West. Union Techn. Rev., 1956, 10, № 2, 52—56 (англ.)

Рассматриваются различные случаи коррозии (К) оборудования и деталей машин, случаи К при очистке поверхности CCl_4, влияние флюсов на К телеграфных аппаратов, К железобетона, образование пузырей на лакокрасочных покрытиях оборудования силовой станции и К освинцованного кабеля, проложенного в тоннеле. Е. Зарецкий

11664. **Применение статистики в коррозионных исследованиях. Манн** (The use of statistics in corrosion research. Mann G. M. W.), J. Appl. Chem., 1957, 7, № 7, 419—424 (англ.)

На примерах показана целесообразность применения статистич. приемов при обработке результатов коррозионных исследований. Указывается, что с помощью статистики можно избежать ошибочных выводов, которые иногда при этом делаются. И. Левин

11665. **Факторы, которые необходимо учитывать при выборе коррозионностойких материалов. Уитни** (Factors in the selection of corrosion resistant materials. Whitney F. L., Jr), Metal. Progr., 1957, 71, № 6, 90—96 (англ.)

Общие соображения о выборе металла или сплава с требуемой коррозионной стойкостью. И. Левин

11666. **Исследование кинетики электродных процессов под адсорбционными пленками влаги. Томашов Н. Д., Михайловский Ю. Н.,** Докл. АН СССР, 1956, 110, № 6, 1026—1029

Электрохимическое поведение Cu, Zn, Fe и Al под адсорбционными пленками (АП) влаги исследовалось на электродах из фольги, толщиной 20—50 μ, вклеенных между 2 полированными пластинками стекла, толщиной 1,5 *мм*. Электролитом служила АП влаги, обра-

зующаяся при помещении ячейки в эксикатор с определенной влажностью. Изменение потенциала производилось с помощью катодного вольтметра на электрометрич. лампах. Установлено, что потенциалы всех исследованных металлов во влажной атмосфере со временем облагораживаются, что можно объяснить увеличением анодной поляризуемости микрокатодов. Катодная поляризация для Cu в АП невелика. Анодная поляризация в АП очень большая и сильно возрастает при уменьшении влажности атмосферы. Так, для Zn с уменьшением влажности от 100 до 50% она возрастает на 3 порядка. Сильная анодная поляризация исследованных металлов может быть связана с пассивацией поверхности анода в результате образования сплошной окисной пленки, возможно также, что с уменьшением влажности возрастает роль замедления процесса гидратации ионов, вследствие недостатка молекул воды. Анализ работы системы Cu — Zn, разделенных слюдяной прокладкой. показывает, что с уменьшением влажности анодный контроль превалирует над катодным. С уменьшением влажности воздуха и электропроводности пленки роль омич. фактора будет в общем возрастать. К. Жигалова

11667. **Топохимическое исследование явлений коррозии. Фейткнехт** (L'étude topochimique des phénomènes de corrosion. Feitknecht W.), Corros. et anticorros., 1957, 5, № 2, 36—50 (франц.)

Указывается, что топохим. исследование коррозии (К) заключается в изучении состава различных продуктов К, механизма их образования, условий их хим. стойкости, которые определяются прежде всего pH р-ра и конц-ией анионов, структуры и текстуры, формы и размеров частиц продуктов К. Методы топохим. исследования включают измерение скорости К и определение текстуры коррозионной пленки. Для этого используется микроскопия, рентгеноструктурный анализ, электронная микроскопия и электронография. Существенный интерес для понимания механизма К представляет изменение состава и структуры коррозионной пленки по ее глубине, а также состояние поверхности металла после удаления пленки. Отмечается возможность зафиксировать раковины разрушения на анодных участках металла, «кратер» продуктов К вокруг раковины, состав и строение разных зон такого кратера. В качестве примеров рассмотрена К Zn и Cu в р-рах NaCl. Показано влияние конц-ии NaCl на скорость К, состав и структуру продуктов К. Даны схемы р-ций, рассмотрены условия и механизм их протекания. Топохим. исследование дает указания о причинах К и способах борьбы с нею. В. Машовец

11668. **Об окисных пленках на железе и алюминии. Кёнигер** (Über Oxydschichten auf Eisen und Aluminium. Königer Anton), Giesserei, 1957, № 16, 457—461 (нем.; рез. англ., франц.)

Описана методика получения плотного устойчивого окисного слоя на поверхности литого Fe путем нагрева металла в окислительной атмосфере (А) с предварительным нагревом в инертной А. Объяснены пассивирующие свойства защитного окисного слоя и причины образования пузырей на внешней его поверхности после нагрева в окислительной А. Проведено сравнение процессов образования и поведения плотных окисных слоев на Al и Fe. Р. А.

11669. **Влияние окисного железа на процесс оксидирования стали в растворах щелочи. Левитина Э. И.**, Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 5, 1158—1161

Изучено влияние окисного Fe (I) на строение и толщину *d* окисной пленки, образующейся в процессе оксидирования стали в щел. р-ре. В отсутствие I в оксидировочной ванне образуются рыхлые, толстые до 1 μ оксидные пленки. В случае избытка I могут быть получены пленки с $d = 40—50$ А. Такое уменьшение *d* по мере увеличения содержания I, по мнению автора, обусловлено способностью I реагировать с Fe^{2+}, образуя возле поверхности металла пересыщ. относительно Fe_3O_4 слой р-ра. Автор находит неэффективным введение в оксидирующий р-р 10 *г/л* NaCN или 30 *г/л* $K_4Fe(CN)_6$ для снижения содержания I в щелочи и соответственного получения пленок с большей *d*. А. Шаталов

11670. **Новые методы изучения коррозии при повышенных температурах. Брефор, Валанси** (Nouvelles méthodes d'étude de la corrosion à température élevée. Brefort J., Valensi G.). Corros. et anticorros., 1957, 5, № 4, 106—111 (франц.)

Описываются термовесы, принцип действия которых основан на том, что смещение чашки весов в результате коррозионного привеса образца, окисляющегося в спец. реакторе, приводит к различной степени перекрытия щели, через которую луч света падает на фотоэлемент; величина фототока пропорциональна привесу. Генерируемый ток усиливается и записывается с помощью электроосветителя, бросающего луч света на фотобумагу. Регулирование работы термовесов при непрерывном взвешивании достигается введением в схему стабилизатора напряжений. Непрерывное измерение кинетики коррозии металла, погруженного в неэлектропроводную коррозионную среду, достигается определениями меняющегося сопротивления исследуемого образца с помощью мостика. А. Шрейдер

11671. **К вопросу о защите металла от окисления при ковочных температурах. Башеев С. М.**, Машиностроитель Белоруссии, вып. 2 (3), 1957, 56—60

Для выяснения вопроса защиты металла от окисления и смазывающей способности покрытий были изготовлены стекла 3 марок (СП-3, СП-4, СП-5). Образцы, нагретые до 700°, обкатывались в холодном порошке стекол из этих марок, образуя достаточно прочное и равномерное покрытие, после чего образцы нагревались до 1100—1200°. Результаты исследований показывают, что стеклянное покрытие не прекращает процесс окисления, а в зависимости от хим. состава стекла может увеличивать или уменьшать окисление. Защитные свойства стекла повышаются с понижением содержания соды в нем, при этом уменьшаются его смазывающие свойства в области повышенных т-р. Отмечено, что стеклянное покрытие не заштамповывается в металл, а равномерно покрывает поверхность металла в местах соприкосновения его с деформирующим инструментом. Защитные свойства стекла против окисления металла, а также его смазывающая способность повышаются с повышением т-ры. Р. Салем

11672. **Влияние величины pH воды в сборниках сырой нефти на коррозию. Бил, Шнейк** (Low-pH receiver waters cut corrosion. Biehl J. A., Schnake E. A.), Oil and Gas J., 1957, 55, № 20, 157, 160—162, 164—165 (англ.)

Указывается, что снижение pH водн. слоя в сборниках сырой нефти до ~4,3 при добавке 10—15 *мг/кг* замедлителя коррозии (ЗК) обеспечивает отличную защиту оборудования от коррозии. Понижение pH сильно подавляет диссоциацию солей аммония, которые в противном случае способствуют образованию сульфидов Fe и Cu. Если хлориды нейтрализуют аммиаком до pH 4,0—4,5, то повышенная доза ЗК обеспечивает создание на поверхности оборудования прочной пленки, защищающей металл от агрессивного действия H_2S и других слабых к-т. Необходимая защитная доза ЗК сильно зависит от скорости движения и расхода среды. Ввод NH_3 только для нейтр-ции хлоридов снижает до минимума загрязнение потока углеводородов аммиаком. А. Мамет

11673. **Коррозионное поведение мягкой стали в растворах фторидов и бифторидов щелочных металлов. I. Влияние концентрации раствора на коррозию мягкой стали.** Кёлер (Korrosion von Weichstahl in Alkalimono- und Alkalihydrogenfluoriden. I. Einfluß der Konzentration der Lösung auf den Angriff von Weichstahl. Köhler W.), Werkstoffe und Korrosion, 1957, 8, № 3, 133—138 (нем.; рез. англ., франц.)

Приведены данные о зависимости скорости коррозии (v) мягкой стали (0,08—0,12% C) от конц-ии (c) фторидных р-ров KF, KHF_2, NH_4HF_2 и патентованного фторидного состава, содержащего замедлитель коррозии — осмол WB 4. В р-рах обоих бифторидов и WB 4 кривые $v - c$ проходят через максимум, после которого сравнительно быстро снижаются практически до нуля в 20%-ном р-ре KHF_2 и WB 4. В 20%-ном р-ре NH_4HF_2 v имеет миним. величину — 5 *г/м²* в сутки. Р-ры KF значительно менее агрессивны вследствие образования пассивирующей пленки. Кривая $v - c$ для всякого максимума понижается и коррозия Fe практически приостанавливается полностью в 8—12%-ных р-рах. Л. Шаталов

11674. **Точка росы и коррозия.** Флеш (Taupunkt und Korrosion. Flesch Paul), Techn. Überwachung, 1957, 9, № 4, 96—99 (нем.)

Отмечая опасность коррозии металлич. арматуры охлажд. топочными газами в присутствии SO_3 при т-рах ниже точки конденсации (ТК) H_2SO_4, автор полагает, что для предотвращения коррозии необходимо по возможности поддерживать низкое значение ТК. Приводится диаграмма зависимости ТК от процентного содержания SO_3 в топочных газах. Кратко рассмотрена коррозия при высоких т-рах, обусловленная присутствием в золе соединений V и некоторых других примесей. А. Шаталов

11675. **Связь между скоростью общей коррозии и чувствительностью сплава МА-3 к коррозионному растрескиванию в некоторых средах.** Романов В. В., Тр. Ин-та металлургии. АН СССР, 1957, вып. 2, 200—208

В р-рах $NaCl + K_2CrO_4$ в зависимости от конц-ии каждой соли изучались скорость коррозии сплава МА-3, его склонность к коррозионному растрескиванию (КР), а также изменения в поляризационных кривых и стационарных потенциалах. При постоянной (35 *г/л*) конц-ии NaCl снижение конц-ии K_2CrO_4 от 20 до 0 *г/л* вызывает разблагораживание электродного потенциала, некоторое уменьшение анодной и катодной поляризуемости, увеличение скорости общей коррозии и уменьшение скорости КР. При постоянной (20 *г/л*) конц-ии K_2CrO_4 снижение конц-ии NaCl от 35 до 0,35 *г/л* вызывает резкое облагораживание электродного потенциала, сильное увеличение анодной поляризуемости, уменьшение скорости общей коррозии и уменьшение скорости КР. Кривая катодной поляризации практически не меняется. И. Левин

11676. **Коррозия латуни под напряжением и защита ее добавкой кремния.** Штейнле (Die Spannungskorrosion von Messing und ihre Verhütung durch Silizium. Steinle H.), Metall, 1955, 9, № 11/12, 492—495 (нем.)

Для предотвращения разрушения границ зерен в Cu-Zn-сплавах (латунях), применяемых для изготовления отдельных деталей холодильных установок, подвергающихся корродирующему действию NH_3 в присутствии влаги, в них вводят Si. Испытаны 11 различных видов латуней с содержанием Cu от 61,5 до 96% и Si от 0,33 до 3%. Наиболее эффективной оказалась 1%-ная добавка Si, при которой не только снижается коррозия сплава, но повышается также его механич. прочность. М. Голомбик

11677. **Случаи коррозионного растрескивания аустенитных нержавеющих сталей, связанные с наличием в коррозионной среде хлоридов.** Копсон, Чжэн (Some case histories of stress corrosion cracking of austenitic stainless steels associated with chlorides. Copson H. R., Cheng C. F.), Corrosion, 1957, 13, № 6, 55—62 (англ.)

Описаны 22 случая коррозионного растрескивания (КР), относящиеся к нержавеющим сталям марок 302, 304, 316, 321 и 347. Все эти случаи КР произошли в средах, где конц-ия хлоридов была высокой. Как правило, т-ра среды была повышенной. При КР отмечены транскристаллитные трещины с характерными ответвлениями, образование которых объясняется совместным действием внутренних напряжений растяжения и конц. р-ров хлоридов. Стойкость против КР повышается с увеличением содержания Ni в стали. Сплав инконель стоек против КР в р-рах хлоридов и в ряде практич. случаев он успешно заменил нержавеющие стали. И. Левин

11678. **Коррозионное растрескивание аустенитных нержавеющих сталей в водном растворе хлористого магния.** Хор, Хайнс (Prskanje austenitnih nerdajućih čelika usled naponske korozije u vodenom rastvoru hlorida. Hoar T. P., Hines J. G.), Zašt. mater., 1957, 5, № 4. 127—134, 137 (сербо-хорв.)

Исследование электрохим. поведения проволоки из стали 18-8 под напряжением в горячем конц. р-ре $MgCl_2$ в зависимости от влияния различных факторов (величина приложенного напряжения, т-ра, состав стали и некоторые режимы термич. обработки) показало, что процесс коррозионного растрескивания (КР) состоит из 2 стадий. Во время индукционного периода имеет место коррозионное воздействие, но не происходит механич. разрушения; в конце этого периода происходит зарождение трещины. На протяжении 2-го сравнительно короткого периода происходит развитие трещины. Существование крит. напряжения, ниже которого данная сталь не подвержена КР, не находит подтверждения. Указывается, что борьба с КР нержавеющих сталей в горячем конц. $MgCl_2$ путем подбора соответствующей марки стали 18-8 бесперспективна так же, как при помощи более высоколегированных сталей. Применение замедлителей коррозии к удовлетворительным результатам также не приводит. Хорошие результаты дает катодная защита. И. Левин

11679. **Определение склонности сварного соединения металлических конструкций к межкристаллитной коррозии.** Томашов Н. Д., Дерягина О. Г., Заводск. лаборатория, 1957, 23, № 6, 679—682

Исследование распределения стационарных потенциалов (СП) по сварному соединению стали 1Х18Н9Т в р-рах, способных к обнаружению склонности нержавеющих сталей к межкристаллитной коррозии показало, что разность между СП закаленной стали и стали, отпущенной при 650°, может превышать 0,6 *в*. Измерение СП по сварному соединению производилось под каплями электролита, наносившимися вдоль соединения поперек шва. Отмечено, что в зоне, расположенной недалеко от сварного шва, потенциал более отрицательный, чем на других участках соединения. Особенно резкое снижение значения потенциала в такой зоне, превышающее 0,7 *в*, наблюдается в р-ре 5% HNO_3 + 1% $FeCl_3$. На участках с наиболее отрицательным потенциалом имела место межкристаллитная коррозия. Этот способ предлагается в качестве метода определения склонности к межкристаллитной коррозии непосредственно на деталях, имеющих сварной шов, без повреждения детали. И. Левин

11680. **Характерный случай «щелочной хрупкости» в паровых котлах.** Ангелов, Домузов, Попова (Един характерен случай на «алкална трошли-

вост» в парните котли. Ангелов П., Домузов К., Попова М.), Техника (Бълг.), 1957, 6, № 5, 13—15 (болг.)

Описан случай образования трещин межкристаллитной коррозии металла в заклепочных швах барабанов секционных водотрубных котлов с давл. 14 *атм*, 5 *т/час*. Питательная вода умягчалась известью, содой и фосфатом до остаточной жесткости 0,04 *мг-экв/л*. За последнее время котловая вода имела щелочность 11—14 *мг-экв/л* и содержание P_2O_5 5—15 *мг/л*; сухой остаток 4000 *мг/л*, Na_2SO_4 360—400 *мг/л*, SiO_2 16,5 *мг/л*, хлориды 500 *мг/л*, нитраты 300—400 *мг/л*, NaOH 300—500 *мг/л*, Na_2CO_3 140—200 *мг/л*. Коррозия имела место при относительной щелочности котловой воды 15,5% и содержании $NaNO_3$ до 60% от общей щелочности в пересчете на NaOH. Поврежденные участки барабана вырезаны и вместо них вварены соответствующие вставки. Изложены общие положения о «щелочной хрупкости» котельного металла. Даны рекомендации по контролю за состоянием котлов; рекомендуется для умягчения воды вместо соды применять фосфат или схему известкования — Na-катионирование в целях снижения содержания NaOH в котловой воде. А. Мамет

11681. К вопросу избирательной коррозии цинка. Заболотный И. И., Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 6, 952—956

Изучение влияния конц-ии к-ты т-ры и окислителей на избирательную коррозию (ИК) Zn показало, что у границ кислотоизолирующих слоев ИК более выражена в углах образцов. Приводятся кривые изменения толщины Zn-пластинки в зависимости от расстояния кислотоизолирующего слоя в разных р-рах H_2SO_4 и HNO_3 к-т. Повышение конц-ии к-ты в р-ре уменьшает интервал ИК, которому отвечает расстояние постепенного увеличения протравливания Zn-поверхности до сплошного ее протравливания. Повышение т-ры окислительной кислотной среды усиливает влияние окислительной деполяризации в отношении увеличения бороздки в профиле ИК Zn. Окислители такие, как $NaNO_2$, $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$, H_2O_2, по-разному влияют на ИК Zn. Р. Салем

11682. Некоторые данные о коррозии химически стойких и жароупорных сталей. Гауч (Nekaj korozijkih podatkov o kemijsko in proti vrotini odpornih jeklih. Gautsch Otmar), Nova proizvodnja, 1957, 8, № 3-4, 217—221 (словенск.; рез. англ., франц., нем., итал.)

Эксперим. данные о коррозии стали в морской и пресной водах и в некоторых р-рах при разных условиях. Рассмотрено влияние термич. обработки и легирующих добавок на коррозионную стойкость, а также связь между потенциалом стали и ее коррозионной стойкостью. Приведены данные об образовании окалины на жароупорных сталях. В. Левинсон

11683. Коррозионная стойкость металлов в среде нефтяного газа, содержащего сероводород. Никифорова В. М., Решеткина Н. А., Металловедение и обработка металлов, 1957, № 5, 55—62

При изучении общей коррозионной стойкости (КС) металлов в средах, содержащих H_2S, установлено, что скорость коррозии (СК) зависит от конц-ии влаги; наибольшая СК имеет место при содержании в воздухе 1—2% H_2S. Исследование поведения сталей, чугунов и образцов с различными защитными покрытиями, как в лабор., так и в производственных условиях в отношении общей КС и склонности к коррозионному растрескиванию показало, что: 1) КС материалов в среде нефтяного газа сильно зависит от содержания H_2S и влаги; 2) наилучшей КС обладают кремнистые чугуны; хромирование чугуна повышает КС; 3) более высокой КС обладают стали ЭИ107, Х6М, ЭИ72; 4) стали 1Х16Н13 М3Т и 1Х16Н3 М3Б в нагартованном состоянии обладают высокой КС и не склонны к растрескиванию. Р. Салем

11684. Коррозия свинцовой оболочки кабелей в воде контрольных колодцев. Ямагути, Миямото, Кусама, Симодзаки (Corrosion of lead sheath in manhole water. Yamaguchi Yoshitada, Miyamoto Hideo, Kusama Motoi, Shimozaki Tsuneo), Repts Electr. Commun. Lab. Nippon Telegr. and Teleph. Public Corp., 1956, 4, № 11, 5—10 (англ.)

Исследование зависимости интенсивности коррозии (К) Pb-оболочки кабелей в воде, накапливающейся в контрольных колодцах, от состава этой воды, потенциала металла и плотности блуждающих токов, проведенное в кабельной сети г. Токио, а также в лабор. условиях при искусств. изменении состава воды, показало, что интенсивность К зависит не столько от состава воды, сколько от знака потенциала оболочки (анодной или катодной) по отношению к земле и от его величины, т. е. от плотности анодного тока; катодная К оболочки незначительна. В соответствии с вышеуказанным наиболее эффективна защита от К путем катодной поляризации оболочки кабеля. А. Мамет

11685. Коррозионные свойства нержавеющих сталей в растворах хромовой кислоты. Куртепов М. М., Акимов Г. В., Бардиж Н. Н., Тр. Комис. по борьбе с коррозией металлов. АН СССР, 1956, вып. 2, 89—91

Исследование коррозионной стойкости (КС) Cr-сталей 1Х13, 2Х13, Х17, Х28, Cr-Ni-сталей типа 18-8, легированных Ti, Nb, Mo, и стали Х13Н4Г9 в р-рах H_2CrO_4 разных конц-ий (1—60%) при 18, 50 и 100° показало, что в 1—30%-ных р-рах к-ты при 100° более КС являются Cr-стали. В 60%-ной H_2CrO_4 при 50 и 100° КС всех исследуемых сталей низка. С увеличением конц-ии H_2CrO_4 и повышением т-ры скорость коррозии нержавеющих сталей увеличивается. М. Веденеева

11686. Коррозионная стойкость паяных швов сплава циркалой-2 в воде при высокой температуре. Мак-Андрю, Шварцбарт, Нехелес (Corrosion resistance of Zircaloy-2 brazements in high-temperature water. McAndrew J. B., Schwartzbart H., Necheles R.), Welding J., 1957, 36, № 6, s287—290s (англ.)

Испытано ~30 различных припоев для пайки сплава циркалой-2. Циркалой-2 имеет следующий состав (в %): Sn 1,5, Fe 0,12, Cr 0,10, Ni 0,05 и не более 0,006 N, остальное Zn. Припой (в %): Cu 20 Pd 3 In, Ni—7P, Zr—5 Be, Ni—30 Ge—13 Cr, Ni—20 Pd—10 Si, Zr — 10 Fe — 10 Cr показали высокую коррозионную стойкость в воде при 360°. И. Левин

11687. Коррозия металлов твердыми гигроскопическими веществами. Буковецкий (Über die durch hygroskopische feste Körper verursachten Metallkorrosionen. Bukowiecki A.), Schweiz. Arch. angew. Wiss. und Techn., 1957, 23, № 4, 97—104 (нем.; рез. франц.)

Показано, что порошкообразные соли и другие растворимые в воде гигроскопич. в-ва (ГВ) вызывают сильную коррозию (К) металлов, как только абс. влажность воздуха будет выше упругости водяного пара насыщ. р-ра ГВ. Даже очень малые кол-ва ГВ, напр. силикагеля, осаждающиеся на металлич. поверхность, превращаются в насыщ. р-р при соответствующей влажности и переводят всю массу твердого в-ва в жидкое состояние. $CaCl_2$ и силикагель способны поглощать значительные массы водяного пара из воздуха. Установлено, что К в первую очередь зависит от значения относительной влажности системы твер-

дое тело — вода и что под тонким слоем солей К имеет нитевидную форму. Р. Салем

11688. Коррозия в системах горячего водоснабжения дома у Красных ворот в Москве. Хлудов А. В., Водоснабжение и сан. техника. 1957, № 4, 5—8

Описаны явления коррозии (К) систем горячего водоснабжения высотного дома под действием агрессивной воды Сталинской водопроводной станции (жесткость 1,8—2,1 *мг-экв/л*, CO_2 36 *мг/л*, pH = 6,2, O_2 8,7 *мг/л*). С целью борьбы с К одна из двух зон горячего водоснабжения была оборудована сталестружечными фильтрами для обескислороживания горячей воды (55—60°). Установка пропустила 13 000 $м^3$ воды, снижая содержание в ней O_2 с 8,7 до 3,7 *мг/л* (60%). Увеличение времени контакта воды со стружкой должно повысить эффект обескислороживания. В результате проведенных мероприятий К системы резко снизилась (2 случая К за 1/2 года). А. Мамет

11689. Проблемы коррозии охлаждающей водой. Форбс (Approaching problems of cooling water corrosion. Forbes M. C.), Petrol. Refiner, 1957, 36, № 4, 164—165 (англ.)

Наиболее важными факторами торможения коррозии в системах водяного охлаждения являются общее солесодержание охлаждающей воды и влияние замедлителя коррозии на катодные и анодные поверхности корродирующего материала. Изменения конц-ии O_2 и величины pH имеют меньшее значение. А. Мамет

11690. Прекращение разрушений в циркуляционной системе водяного охлаждения. Берд (Corrosion control review. Stopping deterioration in recirculating cooling water systems. Bird P. G.), Industr. Refrig., 1957, 133, № 1, 15—18, 60 (англ.)

Описаны методы предотвращения коррозии в замкнутых системах водяного охлаждения на основе принципа создания «барьера» между металлом и агрессивной средой (краска, оксидная пленка, слой накипи, пленка замедлителя коррозии). Рассмотрены способы регулирования состава охлаждающей воды путем присадки к-ты или щелочи, замедлителей коррозии и продувки системы, удаления H_2S хлорированием. А. Мамет

11691. Коррозия медных отопительных котлов с огневой стороны. Хансон (Fire-face corrosion of domestic copper boilers. Hanson C. C.), Corros. Technol., 1957, 4, № 7, 235—238 (англ.)

Рассмотрены характер и причины коррозии (К) бытовых медных водогрейных котлов. На основании эксперим. исследования поведения различных металлов и сплавов в расплавленном NH_4HSO_4, автор приходит к выводу, что причиной К является образование во время простоя котлов SO_2, SO_3, NH_3. NH_3, вероятно, образуется в результате взаимодействия пара с N топлива, а также при сжигании кухонных отходов. Часть SO_3 адсорбируется частицами углерода и сажей, а остальная часть его образует с NH_3 бисульфат и конденсируется на холодных участках поверхности нагрева котла. При дальнейшей работе последнего NH_4HSO_4 плавится ($\sim 140°$) и вызывает быструю К Cu, но не сплавов Fe. Для предотвращения К внутренней и наружной поверхности котлов рекомендуется при работе на жесткой воде (образующей защитный слой накипи) изготавливать их из стали, а при мягкой агрессивной воде — из биметалла (нержавеющая сталь — углеродистая сталь). Пригодны также для этой цели Cr-чугун (30% Cr), Al-бронза, стабилизированная сталь типа 18/8 и обычная сталь. А. Мамет

11692. Борьба с коррозионной агрессивностью авиационного топлива. Чертков Я. Б., Зрелов В. Н., Вестн. возд. флота, 1957, № 8, 63—65

Агрессивные свойства авиационных топлив (АТ) ТС-1 и Т-2 зависят от содержания в них активных сернистых соединений (АСС) (меркаптанов и элементарной S) и воды. АСС снижают коррозионную стойкость деталей из Cu и ее сплавов в АТ, а вода снижает коррозионную стойкость деталей из легированных сталей. Приведены примеры коррозионного разрушения деталей двигателей и топливной аппаратуры. Указывается, что для предотвращения коррозии деталей самолетов следует регулярно контролировать содержание АСС в АТ, поступающих для заправки самолетов, и отделять на складах отстоявшееся топливо от воды перед перекачкой его в керосинозаправщики. М. Кристаль

11693. Уметь предупреждать коррозию авиационных деталей. Вишенков С. А., Вестн. возд. флота, 1956, № 8, 55—59

Рассматриваются причины коррозии (К) деталей самолетов. К около лючков происходит вследствие повреждения покрытия при ударе крышек лючков по обшивке. Покрытие передней кромки крыла нарушается ударами заправочного пистолета при заливке топлива. Укрытие самолета чехлами, удаление образующегося под ними конденсата, протирание деталей и агрегатов, проветривание внутренних полостей планера препятствует возникновению К. Механически поврежденные участки обшивки покрывают грунтами АЛГ-1 или АЛГ-8 с добавками 2% Al-пудры. В процессе эксплуатации агрессивность спирто-глицериновой смеси возрастает. Пораженные К детали из Mg-сплавов защищают стеклянной шкуркой, обезжиривают тампоном, смоченным в бензине Б-70, и оксидируют р-ром, содержащим 20 *г* селенистой к-ты и 10 *г* $K_2Cr_2O_7$ на 1 *л* H_2O. Е. Зарецкий

11694. Некоторые факторы, влияющие на коррозионную активность чернослива при его консервировании. Коннелл, Мак-Кирахан, Уилли (Dried prune products. Some factors which influence their corrosivity. Connell J. C., McKirahan R. D., Willey A. R.), Food Technol., 1957, 11, № 4, 232—235 (англ.)

Определение коррозионной активности (КА) чернослива (Ч), залитого водой, а также сиропа, изготовленного из Ч, показало, что КА возрастает со степенью дегидратации Ч. При хранении Ч при комнатной т-ре его КА с удлинением сроков хранения увеличивается. Этот эффект снижается, если хранение производить при низких т-рах. Отмечается, что сок, получающийся в результате первой обработки Ч обладает меньшей КА, чем при его последующих обработках. В результате обработки Ч при т-ре, близкой к кипению, получается сок с несколько бóльшей КА, чем при более низких т-рах обработки. О КА сока можно судить либо по результатам определения его оптич. плотности в области видимого или УФ-спектров, либо по результатам коррозионных испытаний Sn в соке. И. Левин

11695. Язвенная коррозия наружной обшивки судов и внутренних помещений танкеров. Детерман (Lochfraßkorrosion an der Schiffsaußenhaut und im Innenraum der Tanker. Determann Hermann), Schiff und Hafen, 1956, 8, № 3, 210—214 (нем.)

Наблюдаемая язвенная коррозия (ЯК) наружной обшивки судов объясняется частичным разрушением слоя окалины стальных листов обшивки. Места, очищ. от окалины, образуют с остальной поверхностью местные элементы. Для устранения и уменьшения ЯК рекомендуется удаление окалины с последующей окраской и устранение блуждающих токов во время строительства судов и 2-кратное введение судна в док в первое же время после спуска для уничтожения начавшейся коррозии. Коррозия танкеров изнутри вызывается возникновением в присутствии электролита (морская вода или конденсационная влага) корро-

зионных макропар, вследствие наличия блуждающих токов, участков металла, покрытых окалиной, ржавчиной и т. д., и микропар (дефекты в окалине, гетерогенность стали, неодинаковая напряженность металла и т. п.). Для устранения коррозии танкеров изнутри наиболее действенна сушка внутренних помещений танкера. Значительного снижения такой коррозии можно достичь катодной защитой. М. Веденеева

11696. **15 лет практики горячего покрытия в Швеции. Лидберг** (Quinze années de pratique en Suède de revêtement à chaud. Comptes randus du VIe Congrès des fabrications mécaniques. Liedberg K.), Galvano, 1956, 25, № 238, 41 (франц.)

11697. **Воздействие на железо расплавов цинка, содержащих кадмий. Хорстман** (Der Angriff kadmiumhaltiger Zinkschmelzen auf Eisen. Horstmann Dietrich), Arch. Eisenhüttenwesen, 1957, 28, № 4, 195—199 (нем.)

Исследование активности (А) расплавов цинка (РЦ) показало, что в РЦ, содержащих Cd, так же, как и в чистых РЦ, имеется область т-р, при которых наблюдается повышенная активность РЦ. В чистых РЦ наибольшая А наблюдается при 500°. С увеличением содержания Cd в РЦ область т-р, при которых наблюдается повышенная А, расширяется и сдвигается к более низким т-рам. При содержании в РЦ 10% Cd наибольшая активность РЦ наблюдается при 470°. Установлено также, что при воздействии на Fe РЦ, содержащих Cd, на поверхности Fe образуется 3 слоя сплавов Zn-Fe такой же структуры, как и при воздействии чистого РЦ. Общая потеря Fe, состоящая из суммы Fe, идущего на образование сплава Zn-Fe, определяется в РЦ, содержащих Cd, как и в чистых РЦ, диффузией слоя, прилегающего к Fe.

М. Кристаль

11698. **Защита от коррозии в сельскохозяйственной технике. Ратман** (Korrosionsschutz in der Landtechnik. Rathmann Fritz), Landmasch.-Markt, 1957, 36, № 14, 522—523 (нем.)

Кратко изложена технология подготовительных операций перед нанесением покрытий (обезжиривание, механич. очистка, травление). Описаны области применения различных видов лаков и красок и технология их нанесения, а также рассматриваются методы защиты с помощью металлич. и покрытий из пластмасс. Я. Матлис

11699. **Обезжиривание, облагораживание поверхности и защита от коррозии.—** (Entfetten, Oberflächenveredelung und Korrosionsschutz.—), Draht, 1956, 7, № 7, 288—290, 292 (нем.)

Приведена схема аппарата для струйной очистки мелких деталей при помощи центробежного насоса. После удаления жировых загрязнений щел. р-р для очистки или же р-рители, напр. чистый бензин и керосин, используются снова. Описан способ обезжиривания металлич. деталей в парах органич. р-рителя «Digrisol». Процесс обезжиривания проводится при 120°, благодаря чему имеющиеся на поверхности изделий следы влаги испаряются. Детали сложной конфигурации дополнительно обрабатывают с помощью распылителя. Описаны также аппараты для химико-механич. отделки поверхности изделий, колокола и барабаны для шлифовки и полировки, автомат для напыления лака в электростатич. поле, ванны для воронения и фосфатирования, карусельный автомат для бондеризации, новая конструкция качающихся барабанов и железобетонных ванн для травления, футерованных кислотостойкими плитками.

Е. Зарецкий

11700. **Удаление ржавчины с железных изделий, в частности травлением. Страшил** (Entrosten von Eisengegenständen, insbesondere durch Beizen. Straschill Max), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1957, 83, № 3, 65—68 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

11701. **Применение электрооцинкованной жести с комбинированным фосфатно-хроматным покрытием в конструкциях и изделиях. Роггендорф** (Elektrolytisch verzinkte Bleche mit kombinierten Phosphat-Chromat-Schichten in Konstruktion und Fertigung. Roggendorf Wilhelm), Ind.-Anz., 1956, 78, № 58, 887—888 (нем.)

Электролитическое цинкование жести производится при плотности тока 50 *а/дм*² в сульфатной или фторборатной ванне. Сульфатная ванна содержит (в *г/л*): Zn 50—80 в виде $ZnSO_4$ и H_2SO_4 240—260. Выход по току ≈ 100%. В Англии и США применяется непрерывное цинкование в сульфатных электролитах по способу «Тайнтон», предусматривающему холодную прокатку ленты (Л), обезжиривание, цинкование, промывку и другие операции. Л отжигается в расплавленном Pb при 750°, подвергается очистке в конц. р-ре NaOH, анодному травлению в р-ре H_2SO_4 и предварительному цинкованию в электролите, содержащем 150 *г/л* Zn. В США для непрерывного цинкования Л применяют холодный электролит, содержащий 200—300 фторбората цинка, 27—54 NH_4Cl и 35 фторбората аммония. Плотность тока может быть доведена до 75—80 *а/дм*². Скорость осаждения Zn 0,02 *мм/мин*. Выход по току 100%. Электролит отличается стабильностью и позволяет получить прочно пристающие к стали покрытия. Вес покрытия, осажденного с двух сторон Л, 18 *г/м*². Оцинкованную Л фосфатируют в течение 15 сек. при 50—60° в ванне ускоренного фосфатирования, содержащей 12 *г/л* Zn (в виде фосфата Zn) и 5 *г/л* ортофосфорной к-ты. Пассивация фосфатной пленки производится за 10—20 сек. при 80° в р-ре, содержащем 0,44 CrO_3. Е. Зарецкий

11702. **Шероховатость различных предварительно обработанных поверхностей и ее значение для горячего цинкования. Баблик, Гёцль, Нелль** (Die Rauhigkeit verschiedener vorbehandelter Oberflächen und ihre Bedeutung für das Feuerverzinken. Bablik H., Götzl F., Nell E.), Metalloberfläche, 1955, 9, № 5, 69(A)—71(A) (нем.)

С целью подготовки Fe-изделий к горячему цинкованию, последние подвергались различным видам предварительной обработки, после чего с помощью профилометра Форстера — Лейца измеряли степень шероховатости обработанных поверхностей. На ряде примеров показана роль шероховатости в получении более качественного Zn-покрытия. Приведена ф-ла, дающая возможность рассчитать высоту, на которую возвышается Zn, при шероховатости Fe-поверхности, полученной одним из указанных выше методов. М. Г.

11703. **Тонколистые жестяные упаковки. Прушидло** (Feinblechpackungen. Pruszydlo K.), Verpackungsrundschau, 1956, 7, № 8, Beil. 64—68 (нем.)

Общий обзор современного, высокоавтоматизированного произ-ва тонколистых жестяных упаковок, начиная от мелких консервных банок вплоть до баллонов для огнетушителей. Лужение производится гальванич. путем в автоматах. Вес покрытия, 5, 10 и 15 *г/м*².

И. Еливер

11704. **Поверхностное легирование хромом. Магдер** (Chrom alloy surfacing. Magder Edward), Canad. Metals, 1956, 19, № 5, 58, 60 (англ.)

Рассматривается термодиффузионное хромирование стали и других сплавов в порошках, коррозионная стойкость покрытий в различных средах и сопротивление покрытий износу. Отмечается, что для Cr-покрытий применяют обычные методы отделки поверхности. Путем электролитич. кратковременного полирования могут быть получены покрытия с блестящей поверхностью. Е. Зарецкий

11705. Поверхностная металлургия защитных покрытий. Фост (The surface metallurgy of protective coatings. Faust Charles L.), Metal Progr., 1957, **71**, № 5, 101—106 (англ.)

Рассмотрены условия нанесения защитных покрытий на металлы, не обладающие достаточной стойкостью в условиях быстрого нагрева до высоких т-р.
В. Левинсон

11706. Процесс шерардизации. Влияние формы изделия на глубину шерардизованного слоя и его коррозионную стойкость. Маттеоли, Баригоцци (Il processo di sherardizzazione: influenza della forma dei pezzisulla profondità degli strati sherardizzati e sulla loro resistenza alla corrosione. Matteoli L., Barigozzi F.), Metallurgia ital., 1957, **49**, № 5, 355—362 (итал.; рез. франц., англ., нем.)

Описаны теоретич. и практич. вопросы шерардизации, приведены, в частности, практич. данные по шерардизации пустотелых и трубчатых тел. Определены условия получения достаточно толстых защитных покрытий даже в тех случаях, когда имеется опасность спекания смеси. Отмечается, что форма изделий и наличие пустот и раковин затрудняют циркуляцию спекающей смеси.
В. Левинсон

11707. К вопросу о холодном фосфатировании стали. Фортунатов А. В., Киселева М. А., Науч. ежегодник за 1954 г. Саратовск. ун-т. Саратов, 1955, 544

Подобран состав ванны и режим по холодному фосфатированию (ХФ), позволяющий получить фосфатные пленки (ФП), не уступающие по качеству ФП, образующимся в ваннах горячего фосфатирования. Установлено, что качество ФП улучшается с уменьшением содержания в ванне ХФ NaF, и что фосфатирующая способность р-ра в значительной степени зависит от конц-ии свободной к-ты, а не от кислотного показателя р-ра. Получены данные по влиянию NaF, ZnO и $Zn(NO_3)_2$ на свободную кислотность ванны ХФ, позволяющие упростить составление и корректирование этой ванны.
Е. Зарецкий

11708. Коррозионностойкое азотирование. Куласалу (Korrosioonikindel nitreerimine. Kulasalu J.), Techn. ja tootmine, 1957, № 5, 31—33 (эст.)

Описывается автоматич. установка для азотирования (А) деталей широкого применения. А производится в токе NH_3, кол-во которого составляет $\sim 10\%$ от веса азотируемых деталей. Детали перед процессом должны быть тщательно очищены от следов масел, ржавчины и т. д. Оптим. т-ра процесса А 600—650°. Газ подается периодически каждые 3—4 мин. На глубину 30—40 μ стали марок 10, 20, 30 азотируются за 40—50 мин., марок 40, 50, 60 — за 50—70 мин., чугун — за 110—130 мин. Контроль качества осуществляется в 15%-ном р-ре $CuSO_4$. А имеет большие преимущества перед никелированием. Себестоимость А в 10 раз ниже никелирования. Детали после А имеют приятный светлый тон, не боятся деформаций и обладают большой ударной вязкостью.
Р. Салем

11709. Применение доломита в котельных установках с целью борьбы с коррозией серной кислотой. Юхансен (Dolomitt, mot svovelsyreangrep i fyringsanlegg. Johansen J. Hjelm), Medd. Norsk dampkjelforen., 1957, 34, № 1, 204—207 (норв.)

11710. Защита от коррозии путем применения обмоток из пластмасс. Луц (Korrosionsschutz durch Kunststoffbandagen. Lutz Hans R.), VDI-Nachr., 1957, **11**, № 16, 4 (нем.)

Для антикоррозионной защиты труб и кабелей рекомендуется применение обмоток из поливинилхлоридной или полиэтиленовой пленки. Обмоточную ленту покрывают с одной стороны клеящим составом, который позволяет приклеивать ее на холоду и создает дополнительную изоляцию. Хорошие результаты получены также при применении комбинированной обмотки из полиэтилена и полиизобутилена. В случае защиты кабелей связи, уже подвергшихся частичной коррозии, достаточно пропаять поврежденные участки и весь кабель обмотать лентой; дальнейшее разрушение кабеля при этом предотвращается.
В. Левинсон

11711. Опыт применения ленточных покрытий для защиты распределительных трубопроводов. Корфилд (Experience with tape coatings for protection of distribution piping. Corfield Guy), Gas (USA), 1956, 32, № 4, 92, 94, 95 (англ.)

В качестве защитного покрытия для подземных трубопроводов применяется обматывание стыков труб лентами из пластмасс. Ленты изготовляют из поли-хлорвинила, полиэтилена и др. Толщина ее 0,25—0,38 *мм*. Проверка трубопровода, обмотанного лентами и пробывшего в земле год, показала пригодность такого покрытия. Предварительно стыки должны быть соответствующим образом подготовлены, очищены. Можно применять грунтовки, при новом трубопроводе — однослойные, при старом — двуслойные. Поверх ленты применяют еще обмотку, защищающую ленту. Во время работы ленты не должны касаться земли.
М. Пасманик

11712. Обязательные антикоррозионные мероприятия в процессе изготовления приборов, предназначенных для эксплуатации в условиях тропического и морского климата. Лаутерс (Korrosionsvermindernde Maßnahmen bei der Fertigung von Geräten für Tropen- und Seeklima. Lauters K.), Feingerätetechnik, 1955, 4, № 7, 325—327 (нем.)

11713. Испытание антикоррозионных покрытий мышьяково-содовой установки по очистке газа от сероводорода. Исаков Г. А., Кернос Ю. Д., Газ. пром-сть, 1957, № 7, 21—23

Проведенное испытание в течение 7,5 месяцев в производственных условиях 13 образцов различных неметаллич. покрытий (перхлорвиниловая эмаль, лак № 411, винипласт и др.), нанесенных на железные и деревянные пластинки, показало, что фаолит, асбовинил и винипласт обеспечивают хорошую защиту, но нанесение их на металлич. поверхность сопряжено с большими трудностями. Рекомендуется применение железного сурика марки ДП на этиноле в качестве антикоррозионного покрытия в условиях воздействия газа, содержащего H_2S, CO_2, сернистые соединения и мышьяково-содовый р-р. Это покрытие является наиболее технологически удобным и дешевым.
Р. Салем

11714. Поведение некоторых материалов и защитных покрытий в условиях тропического климата. Лиховин Е. Ф., Приборостроение, 1957, № 5, 22—23

Описано коррозионное поведение счетных машин (СМ), отправленных в Калькутту. Указывается, что при герметичной упаковке СМ следов коррозии (К) не наблюдалось. У СМ с нарушенной герметичностью упаковки и не защищенных консервационными смазками, а также в процессе эксплуатации следы продуктов К и плесень были обнаружены преимущественно на деталях, защищенных Cd-, Cr- и Zn-покрытиями. Металлич. детали, покрытые эмалями ФСХ-23, муаром 23 и лаком СБ-1, а также детали из пластмасс, волокнита, карболита и гетинакса, повреждений не имели. Приводятся рекомендации по использованию защитных покрытий деталей, работающих в условиях тропич. климата: для второстепенных деталей можно применять Zn-покрытия с последующей пассивацией; пружины следует покрывать тонким слоем Cd; пазы винтов подвергать смазке; контакты из латуни покрывать слоем Ag и др.
Р. Салем

11715. Антикоррозионный лак, применяемый при сварке сопротивлением. Кюснер (Korrosions-

schutzlack für Widerstandsschweißungen. Küssner K.-H.), Schweißtechnik (DDR), 1957, 7, № 7, 284 (нем.)

Разработан защитный лак, применяемый при сварке сопротивлением. Лак сильно пигментирован значительным кол-вом Al-порошка, который обеспечивает хороший контакт во время точечной и роликовой сварки. Он быстро высыхает и хорошо соединяется с последующим покрытием. Лак выпускается под названием «Форгалон Пункталь». В. Левинсон

11716. Изготовление непроницаемых деталей аппаратов из электрографита и искусственного угля для химической промышленности. Альдеберт (Probleme und Erkenntnisse bei der Herstellung dichter Apparateteile aus Elektrographit und Kunstkohle für die Chemische Industrie. Aldebert Franz), Chemiker-Ztg, 1956, 80, № 20, 704—707 (нем.; рез. англ., франц., итал.)

Приведена методика изготовления искусств. угля и электрографита, а также способы уменьшения их пористости путем прессования и пропитки различными связующими в-вами: смолой, пеком, пластмассами и искусств. смолами. В каждом случае описывается методика пропитки и свойства пропитанных материалов. Указывается на возможность применения электрографита и искусств. угля в сильно корродирующих средах, а также в среде органич. р-рителей. Библ. 18 назв. Н. Баскина

11717. Новый метод исследования процесса замедления коррозии железа силикатом натрия. Деффек, Мак-Кинни (New method of studying corrosion inhibition of iron with sodium silicate. Duffek E. F., McKinney D. S.), J. Electrochem. Soc., 1956, **103**, № 12, 645—648 (англ.)

Эффективность действия силиката Na как замедлителя коррозии Fe определялась путем снятия анодных поляризационных кривых в р-ре 0,1 н. Na_2SO_4 при содержании Si от 3 до 500 *мг/л*. Замедлитель коррозии тем эффективнее действует, чем меньше плотность поляризующего тока *Id*, необходимая до наступления пассивности. Выдержка образцов перед поляризацией в р-рах силиката Na в течение 24 и 48 час. снижает *Id*, при которой наступает пассивность. Для наступления пассивности Fe без предварительной обработки достаточна конц-ия Si 15 *мг/л*, при наличии такой обработки защита от коррозии обеспечивается уже при 7 *мг/л* Si. К. Жигалова

11718. Ингибиторы ржавления в смазочных маслах для периодически работающих машин. Лосиков Б. В., Александрова Л. А., Вестн. машиностроения, 1956, № 5, 12—15

Исследование эффективности действия замедлителей ржавления, вводимых в турбинное масло УТ и авиационное масло МК-22 с целью защиты от коррозии (К) сталей Ст. 3, 10 и 15 показало, что добавки нафтеновой, абиетиновой к-т и их Al-Sn-, Pb- и Zn-солей, а также стеариновой к-ты не обладают тормозящими К свойствами. Добавки непредельных жирных к-т и оксикислот и их эфиров длительное время защищают сталь от К. Эффективность действия присадок к маслам зависела от формы и положения защищаемых поверхностей. В отличие от эфиров непредельных к-т стеариновая к-та плохо защищала вертикально расположенные поверхности. Для улучшения защиты от К деталей машин следует применять комбинированные присадки. Из испытанных присадок только эфиры непредельных к-т не оказывали коррозионного воздействия на латунь. Предполагается, что для оценки защитного действия различных в-в большое значение имеет их отношение к поверхности раздела масло — вода, причем гидрофильные группы прочно связываются с водой, а углеводородный радикал остается в масле. Активность замедлителей К; по мнению авторов, возрастает с увеличением числа атомов C в углеводородном радикале. Е. Зарецкий

11719. Проверка эффективности замедлителей коррозии. Мейер, Шелдал (Is your inhibitor doing its job? Meyer R. H., Sheldahl D. B.), Oil and Gas J., 1956, **54**, № 72, 224—228, 231—232 (англ.)

С целью оценки эффективности растворимых в нефтепродуктах замедлителей коррозии (ЗК) автор рекомендует в качестве наиболее надежного метода установку контрольных пластинок непосредственно в нефтепроводах. Необходимым условием является тщательная обработка поверхности образцов. Для оперативного контроля правильности дозировки ЗК рекомендуется использование несколько видоизмененного (продолжительность опыта сокращена до 3,5 час., а т-ра снижена до 37°) стандартного метода испытания на коррозию, обычно применяемого при испытании обводненных турбинных масел. А. Мамет

11720. О поведении латуни в разбавленных растворах минеральных кислот и их смесях при наличии и в отсутствие замедлителей коррозии. Маху, Фуад (Über das Verhalten von Messing in verdünnten Mineralsäuren und deren Gemische in An- und Abwesenheit von Inhibitoren. Machu Willi, Fouad M. G.), Werkstoffe und Korrosion, 1957, 8, № 3, 139—145 (нем.; рез. англ., франц.)

Изучение поведения латуни марки Ms 60 в условиях воздействия к-т HCl, H_2SO_4, H_3PO_4, а также двойных смесей этих к-т при различной конц-ии в присутствии замедлителей коррозии (ЗК) [добавки 2% хинолина (I), 5% $SnCl_2$ (II), а также смесь I + (III)] показали, что наименее агрессивной является H_2SO_4 в отсутствие ЗК, наибольшая скорость коррозии (СК) обнаружена в H_3PO_4. В смеси к-т, составленной смешением равных объемов р-ров одинаковой конц-ии, СК не следует правилу аддитивности, но в ряде случаев принимает значения, характерные для менее агрессивного компонента смеси. Как в чистых к-тах, так и в их смесях отмечается обесцинкование тем более сильное, чем больше конц-ия к-ты и продолжительность экспозиции. Добавка I к р-рам 0,55—2,75 н. HCl (к-та) существенно увеличивают СК латуни, причем со временем СК возрастает (в 13,5 раза в 0,55 н. HCl (к-та) через 14 дней). Поверхность образцов покрывалась в присутствии I черной пленкой, а р-р приобретал темно-коричневый цвет. По мнению авторов, причиной стимулирующего действия I на коррозию латуни является образование соединения с Cu, обладающего хорошей растворимостью. При добавлении II и смешанного ЗК III СК латуни в р-рах HCl (к-та) снижалась до нескольких % первоначальной величины. Конечную причину тормозящего действия в присутствии II и III авторы усматривают в образовании защитной пленки коллоидальной гидроокиси $Sn(OH)_2$, предотвращающей избирательный тип коррозии латуни. Добавка II, и особенно III, к разб. р-рам H_3PO_4 обеспечивает полную защиту латуни. Добавка I также дает тормозящий эффект, но менее сильно выраженный (в противоположность влиянию I на СК латуни в HCl). В р-рах H_2SO_4 наилучшим ЗК оказалась добавка 1% желатины + 5% $SnSO_4$. На основании ряда наблюдений, согласно которым одна и та же добавка может оказать как тормозящее, так и ускоряющее действие на СК сделан вывод, что механизм защиты с помощью ЗК нельзя свести к замедлению процесса рекомбинации $H + H \rightarrow H_2$. А. Шаталов

11721. Защита экономайзеров судовых котлов от коррозии. Манько П. А., Андреев И. Л., Луковкин А. И., Судостроение, 1957, № 7, 43—45

Описан применяемый на Балтийском з-де «сухой» способ консервации экономайзеров (Э) плавникового типа, заключающийся в обезжиривании при 60° в т-

чение 1 часа р-ром NaOH внутренней поверхности экономайзера (ВПЭ) с последующей промывкой горячей водой. Для удаления продуктов коррозии применяют водн. р-р H_3PO_4 с присадкой «КС». Длительность травления при 35—40° составляет 8 час. Далее производится нейтр-ция смоченных поверхностей при т-ре 15—20° в течение 10—15 мин. р-ром кальцинированной соды. После осмотра ВПЭ пассивируют водн. р-ром хромпика с кальцинированной содой при 70—80° в течение 20—30 мин. Этим заканчивается операция подготовки Э к консервации. Последняя осуществляется путем применения влагопоглотителей ($CaCl_2$, CaO и др.) и создания герметичности ВПЭ. Способ обеспечивает надежную защиту от коррозии в течение 1,5—2 лет. Консервация наружных поверхностей змеевиков осуществляется лаком № 74 или 177, а наружных поверхностей камер — железным суриком. Приводится схема установки для подготовки Э к консервации. «Сухой» способ консервации Э может быть рекомендован для судостроительных з-дов, а также для з-дов, занимающихся изготовлением стационарных, прямоточных и утилизационных котлов, пароперегревателей и воздухоподогревателей. А. Тумовский

11722. **Роль замедлителей коррозии в обработке воды. Стритфилд** (Rôle of corrosion inhibitors in water treatment. Streatfield E. L.), Corros. Technol., 1957, 4, № 7, 239—244 (англ.)

Рассмотрено влияние методов обработки воды на коррозионную агрессивность последней с точки зрения остаточного содержания свободной и связанной CO_2. В большинстве случаев требуется дополнительная обработка замедлителем коррозии (ЗК). Изложен механизм электрохим. коррозии Fe и характер распределения коррозионных повреждений на поверхности металла. Дана характеристика различных групп ЗК (анодных, катодных, органич.). Описано действие бензоата натрия, а также летучих аминов как ЗК. А. Мамет

11723. **Защита от коррозии при нефтедобыче. Висфельд** (Verhütung von Korrosionsschäden im Ölfeldbetrieb. Wisfeld Werner), Erdöl und Kohle, 1957, 10, № 7, 449—450 (нем.)

С целью защиты от коррозии оборудования нефтедобывающей пром-сти за последнее время получили большое распространение замедлители коррозии (ЗК) и, в частности продукты Налко (Nalco). При добыче газа применяют ЗК в твердом виде, которые вводят в скважину через шлюзовую камеру. Если нефтедобыча ведется с замкнутым межтрубным пространством, ЗК вводится через отверстие в обсадной трубе тоже в твердом виде. При открытом межтрубном пространстве применяют жидкий ЗК и подают его насосом в забой буровой скважины. ЗК применяются в ничтожной конц-ии 1 : 100 000; 1 : 10 000. Сначала они подаются в несколько бо́льшем кол-ве для создания на металле защитной пленки, а затем в меньшем — один раз в день и даже реже. При нефтедобыче заводнением применяются органич. ЗК типа аминов. Они должны предотвращать не только обычную, но и микробиологич. коррозию и вредное влияние сульфатовосстанавливающих бактерий. Ю. Аронсон

11724. **Предотвращение коррозии путем обработки воды. Филден** (Prevention of corrosion by water treatment. Fielden T. B.), Corros. Technol., 1957, 4, № 7, 225—229 (англ.)

Основы теории электрохим. коррозии (К) Fe в водн. р-рах. Дано общее описание характера и основных факторов К металла докотлового оборудования и внутренних и наружных поверхностей нагрева котлоагрегатов и методов предотвращения К, в частности так называемой «щел. хрупкости» котельного металла. Описаны К систем охлаждения и известные способы ее устранения. А. Мамет

11725. **Пленкообразующие амины, предотвращающие коррозию конденсатопроводов. Басс, Синдери** (Filming amines prevent condensate line corrosion. Bass D., Sindery G. G.), Corros. Technol., 1957, 4, № 7, 230—234 (англ.)

Рекомендуется для защиты конденсаторопроводов от коррозии (К). вызываемой действием O_2 и CO_2, применение пленкообразующих аминов (ПА) — нормальных аминов с алкильной группой, содержащей 18—22 (обычно 10—18) атомов С. ПА образуют на поверхности металла, соприкасающейся с конденсатом и влажным паром, гидрофобную пленку, изолирующую металл от действия агрессивных агентов. ПА, введенные в котел, улетучиваются с паром и вновь растворяются в воде при его конденсации. Они вызывают разрушение и удаление старых продуктов К. Оптимальные результаты дает октадециламин ($C_{18}H_{37}NH_2$), применяемый в виде 2%-ной водн. эмульсии при 76°, или водн. р-ра его ацетата (растворимость 15% при 100°). При непрерывной дозировке ПА т-ра воды должна превышать 65° во избежание осаждения реагента. При необходимости защиты от К только части системы ПА можно вводить в соответствующие ответвления паропровода. Расход ПА зависит от паропроизводительности установки, протяженности конденсатопроводов и размеров возврата конденсата и составляет от 1 до 5 (в среднем 2,5 *кг* на 1000 *т* пара). Описаны положительные результаты опытов по применению ПА при содержании CO_2 в паре от 4 до 100 *мг/кг* (торможение скорости К 90—98%). Защита распространяется как на черные, так и на цветные металлы. Приведены примеры практич. использования ПА и экономичности этого метода. ПА нетоксичны и просты в обращении. А. Мамет

11726. **Применение аминов в парокотельной установке для борьбы с коррозией системы для возврата конденсата. Синдери** (The use of amines in steam plant for control of corrosion in the condensate return system. Sindery G. G.), Hospital Engr, 1957, 11, № 6, 122—125; № 7, 146—151 (англ.)

Основной причиной коррозии (К) конденсатопроводов является наличие в питательной воде котлов CO_2 и O_2, а в ряде случаев — органич. к-т, H_2S и NH_3. Наряду с CO_2 (свободной и связанной), содержащейся в питательной воде, часто значительные кол-ва CO_2 попадают в пар из-за применения Na_2CO_3 для обработки воды. Рассмотрена эффективность различных методов водообработки с точки зрения остаточного содержания HCO_3^- (источник CO_2 в паре), а также O_2 и других газов в добавочной воде. Увеличение возврата конденсата, уменьшение кол-в добавок и содержание CO_2 в паре способствуют ослаблению К конденсатопроводов. Предотвращение К конденсатопроводов достигается также путем применения поглотителей O_2, пленкообразующих и нейтрализующих аминов. Из пленкообразующих аминов обычно применяется нормальный октадециламин — насыщ. первичный амин с 18 атомами С. Эти амины эффектны при pH конденсата 4,0—8,6; при pH $\geqslant$ 8,6 амины разрушаются, вследствие чего нежелательно наличие в паре NH_3. Они не разрушаются при давлении до 49 *атм* и 340°, и защищают металл от действия как O_2, так и кислых агентов. Капельный характер конденсации пара при наличии пленки данных аминов улучшает теплопередачу на 5—10%. Нейтрализующие амины (циклогексиламин, морфолин) защищают металл только от действия CO_2; их точка кипения при атмосферном давлении находится между 130 и 140°. Дозировка аминов должна обеспечивать pH конденсата в сборном баке в среднем 8,5—9,0. Расход амина для 90—98%-ной защиты от К составляет 2,5 *кг* 99%-ного циклогексиламина или 6 *кг* морфолина на 1 *кг* CO_2 при отсутствии деаэратора. Расход реагента тем меньше, чем больше возврат кон-

денсата; при < 40% 2,5 *кг* (циклогексиламина) на 1 *кг* CO_2, при 40—55%, 2,0—2,5, при 55—70% 1,5—2,0, при 70—85% 1,0—1,5, > 85% 0,5—1,0. Расход морфолина теоретически в 3 раза больше, но практически вследствие меньшей его летучести в 2 раза выше, чем циклогексиламина. По этой же причине морфолин в начальном конденсате дает pH 9,2, а в конечном 9,0 (циклогексиламин соответственно 8,3 и 9,0) и не рекомендуется для отопительных систем с добавлением пара < 0,35 *атм.* Пленкообразующие амины дешевле при высоком содержании CO_2 в паре, а нейтрализующие амины при малой конц-ии CO_2. А. Мамет

11727. **Временные защитные покрытия. III. Составы, наносимые при повышенных температурах. Стронг** (Temporary protective coatings. 3. Hot dip compositions. Strong E.), Prod. Finish., 1956, 9, № 4, 71—79 (англ.)

Рассмотрены смазки и покрытия из термопластмасс, наносимые при повышенных т-рах с целью защиты металлов от коррозии и механич. повреждений. Приведены характеристики очищ. церезина и смазок на основе кристаллич. петролатума, обладающих высокой т-рой плавления, а также торговых хлорнафталиновых смазок и их смесей. В качестве покрытий применяют пластмассы на основе этилцеллюлозы, пластифицированные касторовым маслом. Нанесение покрытий осуществляют путем окунания при 190 ± 10°. Сопоставлены характеристики покрытий на основе ацетобутирата целлюлозы с применением в качестве пластификаторов дибутилсебацита, диоктилсебацита, диоктилфталата, дикаприлфталата, диэтооксиэтилфталата и бутооксиэтилстеарата. Последний пластификатор вызывает наибольшее падение вязкости ацетобутирата целлюлозы. Часть II см. РЖХим, 1957, 43418. Е. Зарецкий

11728. **Очистка и защита от ржавления закаленных изделий, нагреваемых в соляной ванне. Альбрехт** (Reinigen und Rostschutz von Salzbadhärtegut. Albrecht Carl), Draht, 1956, 7, № 5, 186—188 (нем.)

Рассматриваются способы растворения остающихся на поверхности изделий (И) солей при закалке в соленой и чистой воде, в р-ре AS и смесях для изотермич. закалки. Для промывки И к горячей воде целесообразно добавлять устойчивый в воде эмульгатор в виде смачивающей добавки. С целью защиты от ржавления промытые И обрабатывают в масляной эмульсии, представляющей собой 5—10%-ный р-р препарата Durferrit DRS 3. И, подвергающиеся дальнейшей механич. обработке, пассивируют в 5%-ном р-ре поташа или в 3—5%-ном р-ре азотистокислого натрия. Е. Зарецкий

11729. **Примеры применения катодной защиты металла от коррозии. Шпаков Б. В.,** Гидротехн. стр-во, 1957, № 8, 55—56

Проведенное исследование на одной из ступеней Миссисипи с целью установления экономич. целесообразности катодной защиты (КЗ) стальных конструкций ворот шлюзов, затворов и т. п. показало, что при КЗ сохранность конструкций более эффективна, нежели при окраске. В качестве материалов для анодов были проверены углеродистые и легированные стали, графит и Mg. Наиболее экономичным является применение графита. Аноды из Mg должны быть установлены очень близко от защищаемой поверхности. Выяснено, что применение КЗ может производиться как самостоятельно, так и вместе с окраской. Опыты по КЗ обсадных труб показали, что плотность тока 10—15 *ма/м²* достаточна для полной защиты скважин. Pb-оболочка кабелей, помещенная в р-ры хлористых солей или смесей с добавлением соединений Na, K, Ca и Mg, полностью обеспечивается от коррозии при плотности тока от 500 до 20 000 *ма/м²*. Р. Салем

11730. **Аноды из высококремнистого чугуна.** — (Use of high silicon cast iron for anodes.—), Corrosion, 1957, 13, № 2, 33—37 (англ.)

Работа анодов рассматривалась в условиях эксплуатации в почвах, пресной воде и морской воде. Сделано заключение, что аноды, работавшие в почвах, равноценны графитовым анодам. Сопротивление растеканию анодов из ВКЧ, помещенных в засыпку коксовой мелочью, может быть определено по ф-ле: $R = 0{,}002\ \varrho$, где ϱ — сопротивление почвы в *ом см.* Засыпка анодов коксовой мелочью заметно улучшает условия их работы. Аноды из ВКЧ не имеют ограничений по плотности тока растекания. В ряде случаев эти аноды с успехом заменяли графитовые аноды, разрушенные при малом сроке работы. В ряде случаев аноды из ВКЧ были установлены без засыпки, так как при этом ускорялась их установка в землю. При гидравлич. способе каждый заземлитель мог быть установлен за 1 мин. Таким образом, аноды из ВКЧ могут применяться с успехом как с засыпкой, так и без нее. Этот материал пригоден для самых различных почв, в том числе для болотистых участков, пересечений рек и грунтов высокого сопротивления. Наиболее подходящим диаметром этих анодов считают 38 и 51 *мм.* Наибольшую опасность для ВКЧ представляет выделяющийся хлор. ВКЧ применяется успешно также и в пресной воде. Скорость разрушения ВКЧ при этом составляет 0,113 *кг/а-год* при плотностях тока 0—32,2 *а/м²*. В морской воде этот материал также показывает высокую стойкость. Однако и здесь выделяющийся хлор опасен для этих анодов, хотя легирование молибденом увеличивает его стойкость. Предельная т-ра в случае применения ВКЧ в морской воде, когда выделяется много хлора, 54°, а в рассолах, где выделение хлора меньше, 66°. В. Притула

11731. **Непостоянство работы медносульфатного электрода сравнения. Комптон** (Variability in working copper sulfate half cells. Compton K. G.), Corrosion, 1957, 13, № 3, 19—20 (англ.)

Приведя анализ суммы всех потенциалов, измеряемых между сооружением и электродом сравнения, автор считает, что значения потенциала, полученные ниже 25 *мв*, не являются достоверными; при полевых измерениях значения ниже 5 *мв* также не достоверны. В. Притула

11732. **Теоретическое изучение и методика лабораторных способов оценки коррозии в морской воде. Ла-Ке** (Theoretical studies and laboratory techniques in sea water corrosion testing evaluation. LaQue F. L.), Corrosion, 1957, 13, № 5, 33—44 (англ.)

Рассмотрены методы лабор. исследований поведения металлов в морской воде. Приведены рецепты для приготовления синтетич. морской воды. Описаны данные по скорости коррозии (СК) образцов из Cu-сплавов, а также сравнительных испытаний Zn и холоднокатанной стали в условиях разбрызгивания, в синтетич. и природной морской воде. Описаны приборы, применяемые для испытания на СК в условиях погружения образцов. Детально обсуждается влияние на СК движения и турбулентности потока воды и результаты таких испытаний для ряда металлов. Приведены также результаты испытаний на струйную коррозию. Описана аппаратура для испытаний образцов металлов на коррозионную усталость в морской воде. Рассмотрены также вопросы щелевой коррозии, поляризации и кавитационной эрозии. А. Мамет

11733. **Методика испытаний котельной и топочной стали. Кислик В. А., Ткачев В. Н.,** Завод. лаборатория, 1956, 22, № 12, 1482—1486

Испытание образцов котельной и топочной стали, укрепленных на спец. устройстве, позволяющем создавать деформацию, производилось в автоклаве при давл. 13—14 *ати* и составе воды (в *мг/л*): Cl 1500, SO_4^{2-} 3900, NaOH 400 и NA_2CO_3 280 и в воде, не содержащей щелочи при общем кол-ве примесей 10 *мг/л* и при высоком содержании фосфатов — Na_2PO_4 — 2000 *мг/л* показало, что в щел. котловых средах упругие напряжения изгиба не вызывают разрушения защитной окисной пленки. Местные повреждения возникают в результате механич. взаимодействия двух поверхностей (в местах крепления образца на раме), поэтому в практике возможность такого взаимодействия должна быть устранена. К. Жигалова

11734. **Новый метод определения агрессивности почв.** Чортя, Радович (O nouă metodă pentru determinarea corozivităţii solurilor. Ciortea M., Radovici O.), Petrol şi gaze, 1957, 8, № 4, 209—210 (рум.; рез. русск., нем.)

Описан метод снятия поляризационных кривых стальных образцов, погружаемых непосредственно в грунт, позволяющий судить об агрессивности почв. Я. Матлис

11735. **Ускоренное испытание в новой коррозионной камере.** Хесс (Short period testing with a new corrosion test charber. Hess W.), Industr. Finish. (Engl.), 1957, 9, № 103, 342, 345 (англ.)

В новой аэрозольной коррозионной камере создается туман солевого р-ра (0,05%) с размером частиц 0,1—10 μ. Камера герметич., изготовлена из плексигласа, что позволяет в поток аэрозоля вводить коррозионно-активные газы — SO_2, HCl, CO_2 и NH_3. В камере могут проводиться испытания при постоянной т-ре, 100%-ной относительной влажности и при периодич. изменении т-ры от 28 до 40° и влажности от 50 до 95%; в последнем случае конденсат на образцах не образуется. Хорошее распыление, достигаемое при этом способе испытания, обеспечивает равномерную конц-ию тумана во всей камере и хорошую воспроизводимость результатов. К. Жигалова

11736. **Способы определения степени поражения коррозией оборудования для перегонки нефти.** Цуноно, Накао (石油精製設備の腐食量測定法について. 角野彌彦，中尾三三),防蝕技術， Босёку гидзюцу, Corros. Engng, 1957, 6, № 3, 1—5 (японск.)

11737. **Методика оценки коррозионной стойкости по диффузии водорода через стенки герметизированного полого образца, заполняемого коррозионной средой.** Блум, Кралфелд, Фрейзер, Вланнес (Corrosion studies in high temperature water by a hydrogen effusion method. Bloom M. C., Krulfeld M., Fraser W. A., Vlannes P. N.), Corrosion, 1957, 13, № 5, 27—32 (англ.)

11738 П. **Фосфатирование металлов.** Расселл (Phosphate metal coatings. Russell William S.) [Parker Rust Proof Co.]. Пат. США 2743204, 24.04.56

Патентуется р-р для фосфатирования Fe, Zn, Al, стали, содержащий фосфаты Fe, Zn и Mn и аминоуксусную к-ту, pH 1,9—3,5. Для получения толстых фосфатных покрытий в короткое время в р-р вводят окислители — нитраты, нитриты, хлораты, броматы, сульфиты, пикриновую к-ту, гидроксиламин и по крайней мере 0,01% этилендиаминтетрауксусной к-ты или щел. металлов этой к-ты (0,01—3%). Время 1—15 мин.; т-ра ~ 90—100°. М. Мельникова

11739 П. **Состав и процесс обработки поверхности металла.** Кондон (Composition and process for treating metal surfaces. Condon James W.) [Westinghouse Electric Corp.]. Пат. США 2743205, 24.04.56

Р-р содержит 0,001—0,6 вес.% Li и по крайней мере 0,004 вес.% PO_4^{3-} (в виде ортофосфата щел. металла), причем 1—125 вес. ч. Li приходится на 50 вес. ч. PO_4^{3-}. Соединение Li и ортофосфат щел. металла предварительно растворяют в воде и выпаривают досуха и сухой остаток добавляют в р-р в кол-ве 1—10 вес.%. Для лучшей очистки поверхности в р-р добавляют 4 *г/л* детергента. Часть Li может быть замещена Ti. Время обработки металлич. поверхности предлагаемым р-ром для создания защитного фосфатного покрытия — менее одной минуты. Я. Лапин

См. также: Исслед. взаимодействия металлов с кислородом 10702. Электрохимическая поляризация 10703. Растворение: Th в HNO_3 10709; Pd в HNO_3 10710. Анодная пассивация Cr 10712. Влияние т-ры на пассивность Ni 10713. Теория электроосаждения 11914. Бензин с ингибитором коррозии 12610. Коррозия холодильных установок 11559. Ограничение коррозионного выноса Fe и Cu при помощи аминов 11751. Произ-во импрегнированного графита 11834. Метод и аппарат для получения металла 11841. Современные материалы и установки, работающие под высоким давлением 11850. Процессы обработки металлов 11917. Практика хромирования 11920. Метод травления Fe 11934. Защита труб эмалевыми покрытиями 12029. Эмалированная аппаратура для химической пром-сти 12032. Защита бетона от химической агрессии 12121. Защита сооружений 12122. Эффективность битумных покрасок по бетону 12123. Изготовление насосов из пластмасс, стойких к действию агрессивных жидкостей, 12937. Полиэтиленовые трубы 12951. Защитные краски 13088. Атмосфероустойчивость покрытий 13093. Химически стойкие замазки 13105

ПОДГОТОВКА ВОДЫ. СТОЧНЫЕ ВОДЫ

Редактор *М. И. Лапшин*

11740. **Применение полярографического метода для качественного контроля чистоты поверхностных вод.** Новак (Die Benutzung der Polarographie zur qualitätiven Reinheitskontrolle von Oberflächenwässern. Novák Zdenek), Wasserwirtsch.— Wassertechn., 1957, 7, № 1, 9—12 (нем.)

Ранее предложенное автором (РЖХим, 1957, 69588) использование понижения полярографич. кислородного максимума в качестве показателя чистоты воды было применено: для исследования влияния СВ сульфитцеллюлозного произ-ва на состояние реки; для контроля степени очистки забираемой из нее воды (коагуляция $Al_2(SO_4)_3$ непосредственно, с добавкой SiO_2 и с последующей обработкой активным углем); для суждения о степени смешения загрязненной речной воды с чистой грунтовой. Параллельно поставленные определения окисляемости и БПК подтвердили возможность пользования предложенным показателем для целей качеств. оценки. М. Лапшин

11741. **Лабораторный контроль за работой аэрационных станций очистки сточных вод малой мощности.** Нилсен (Laboratory control of small activated sludge plants. Nielsen H. Loren), Engng and Contract Rec., 1956, 68, № 1, 126, 128, 130, 132, 138 (англ.)

Отмечается важность ежедневного лабор. контроля за следующими показателями: конц-ия растворенного O_2 с целью регулирования подачи воздуха; конц-ия активного ила и скорость его оседания; БПК и грубодисперсных примесей в очищ. СВ с целью обеспечения установленных норм; регистрация показаний всех счетчиков по притоку воды. О. Болотина

11742. Санитарно-биологическое исследование р. Дона и Цимлянского водохранилища в 1952—1953 гг. Вертебная П. И., Тр. пробл. и темат. совещаний. Зоол. ин-т АН СССР, 1957, вып. 7, 175—180

Приводятся результаты изучения фитопланктона р. Дона и Цимлянского водохранилища в 1952—1953 гг. как фактора, влияющего на качество воды в санитарно-гигиенич. отношении. По составу фитопланктона вода р. Дона чиста и пригодна к использованию для хозяйственно-бытовых нужд. Г. Дикарёва

11743. Техника водоснабжения в Финляндии. Куйсма (Über die Wasserinstallationstechnik in Finnland. Kuisma Harry W. J.), Gas- und Wasserfach, 1955, 96, № 8, 244—246 (нем.)

11744. Станция водоснабжения в Ред-Дире (Альберта, Канада). Смолвуд (One of the west's newest water supply and treatment plants. Details of Red Deer's Waterworks. Smallwood J. P.), Municip. Utilities Mag., 1957, Febr., 15—18, 39 (англ.)

11745. Электрохимическая обработка питьевой воды хлором. Мурикkьо (Il trattamento elettrochimico con cloro delle acque per uso potabile secondo il sistema Doldi. Muricchio Costantino), Ann. med. navale e trop., 1955, 60, № 3, 221—232 (итал.; рез. франц., англ.)

11746. Обессоливание соленых вод. Хаммонд (The de-salting of brackish water. Hammond Rolt), Water and Water Engng, 1956, 60, № 727, 398—401 (англ.)

Рациональное применение H-OH-ионирования для обессоливания воды ограничивается предельным солесодержанием в 2 *г/л* Cl^-. Рекомендуются электроионитное опреснение воды и применение катионитов селективного действия, избирательно сорбирующих Ca^{2+} и Mg^{2+} в присутствии больших кол-в Na^+ (катиониты на основе этилендиаминотетрауксусной к-ты). Морская вода перед дистилляцией подвергается умягчению на фильтрах, загруженных этими катионитами. Регенерация фильтров производится рассолом из испарителя. Описана испарительная установка производительностью 4 тыс. *м³/сутки* (с развитием до 20 тыс. *м³/сутки*). О. Ленчевский

11747. Применение ионитов для обработки морской воды. Ямабэ (海塩工業とイオン交換樹脂. 山邊武郎), 生産研究, Сэйсан кэнкю, 1955, 7, № 10, 1—5 (японск.)

Рассматриваются методы ионитного и электроионитного умягчения морской воды и показывается преимущество их по сравнению с другими методами. М. Гусев

11748. Устройства для ионирования воды. Ямамото (イオン交換の装置について. 山本寛), 生産研究, Сэйсан кэнкю, 1955, 7, № 3, 9—12 (японск.)

11749. Адсорбция ионитами пирогенных веществ, содержащихся в воде. Часть I. Исследование водопроводной воды. Уиттет (The action of ion exchange resins on pyrogens. Part I. Effect on the pyrogenicity of tap water. Whittet T. D.), J. Pharmacy and Pharmacol., 1956, 8, № 12, 1034—1040. Discuss., 1040—1041 (англ.)

Показано, что при фильтровании воды лондонского водопровода, отличающейся высокими пирогенными свойствами (способностью повышать т-ру), через OH — анионит Deacidite FF наблюдается глубокое удаление пирогенных в-в. Катионит Zeocarb 225 практически никакого влияния на пирогенные свойства воды не оказывает. А. Травин

11750. Химическое обескислороживание котловой воды при помощи соединений гидразина. Лестер (The chemical deaeration of boiler water — the use of hydrazine compounds. Leicester J.), Trans. ASME, 1956, 78, № 2, 273—279, discuss. 279—285 (англ.)

На основании опытов, проведенных на эксперим. установке высокого давления и на промышленных котлах, высказывается предположение, что взаимодействие N_2H_4 с O_2 является гетерог. р-цией, протекающей в несколько стадий: 1) взаимодействие N_2H_4 с оксидной пленкой поверхности металла, приводящее к образованию FeO и 2) окисление FeO кислородом до Fe_2O_3. Во избежание значительного обогащения пара аммиаком взаимодействие N_2H_4 с O_2 должно заканчиваться в питательном тракте. Если остаточная конц-ия N_2H_4 в котловой воде $\leqslant 0{,}2$ *мг/л*, конц-ия NH_3 в паровом цикле будет $\leqslant 0{,}3$—$0{,}5$ *мг/кг*. Применение фосфата гидразина показало, что он резко снижает pH воды и потому мало пригоден. Соль N_2H_4 и динафтилметандисульфокислоты обладает рядом положительных качеств и обеспечивает удаление O_2 на 94—96%. О. Мартынова

11751. Ограничение коррозионного выноса железа и меди при помощи нейтрализующих аминов. Ристроф, Йоркгитис (Controlling iron and copper pickup with neutralizing amines. Ristroph J. D., Yorkgitis E. A.), Trans. ASME, 1956, 78, № 2, 287—294, discuss., 294—297 (англ.)

С целью борьбы с коррозией конденсато-питательного тракта паросиловой установки давл. 110 *ат* и с усиленным выносом из него продуктов коррозии Fe и Cu — проводилось регулирование pH введением нейтрализующих аминов — морфолина и циклогексиламина. Обескислороживание осуществлялось Na_2SO_3. Показано, что при поддержании pH в пределах 9,0—9,1 коррозия резко уменьшается, конц-ия Cu^{2+} снижается до 0,0012—0,009 *мг/л*, Fe^{2+} 0,002—0,005 *мг/л*. Разложение морфолина и циклогексиламина с образованием NH_3 незначительно. Подробно описана точная методика отбора проб. Определение Fe^{2+} проводилось при помощи батафенантролина, Cu^{2+} — с применением неокупроина. Методы позволяют определить тысячные доли *мг/л*. О. Мартынова

11752. Химические проблемы при проектировании станции сверхкритических параметров в Файло. Моррис, Рут (Chemistry influences Philo design. Morris E. B., Ruth H. F.), Electr. World, 1956, 145, № 16, 92—94, 198—199 (англ.)

Опыт эксплуатации котлов сверхкритич. параметров отсутствует. Поэтому нормы питательной воды (*мг/л*): солесодержание $< 0{,}5$; кремнесодержание (SiO_2) $< 0{,}02$; железо $< 0{,}01$; медь $< 0{,}01$; O_2 $< 0{,}005$; pH 9,5—9,6 приняты частично по данным эксплуатации установок сверхвысокого давления, частично по данным, полученным на опытных установках. Для обеспечения требуемого солесодержания необходимо до минимума снизить присосы охлаждающей воды в конденсаторе (уплотнением трубок резиновой массой). Кроме того, предусматривается шунтирование части конденсата для его обессоливания. Для поддержания конц-ии Fe и Cu на необходимом уровне создаются условия, максимально уменьшающие коррозию: а) обескислороживание термич. и хим. (при помощи N_2H_4); б) строгое регулирование pH при помощи летучих органич. аминов; в) выбор коррозионностойкого материала для конденсатора (70% Cu, 30% Ni). Приведена схема хим. контроля, перечислены точки отбора проб, даны рекомендации по очистке системы перед ее пуском. О. Мартынова

11753. Обессоливание добавочной воды для котлов давлением 88 *ат*. Дейвидсон (Demineralized make- up for 1250-PSI installation at East Mullinocket mill of Great Northern Paper Company. Davidson E. F.), Trans. ASME, 1956, 78, № 4, 875—880, discuss. 879—880 (англ.)

Запроектированная схема включает коагулирование и глубокое обессоливание речной воды (солесодержа-

ние 50 *мг/л*). Предварительные опыты показали, что коагулирование при pH 6,2 и расходах реагентов (в *мг/л*): $Al_2(SO_4)_3$ 60 NaOH 10—16 и активированной SiO_2 10—12 обеспечивает удовлетворительное качество осветленной воды (окисляемость 3,5—6,5 *мг/л*, цветность 3—5); дополнительное хлорирование и фильтрование через активный уголь лишь незначительно улучшают ее качество. Однако в процессе эксплуатации обессоливающей установки (катионит — полистирольная смола NalcoHCR, анионит — сильно основная смола NalcoSB12) найдено, что гарантийные показатели (солесодержание воды < 0,04 *мг-экв/л* и обменная емкость каждого анионитного фильтра 18 000 *г-экв*) не выдерживаются. Причиной этого оказалось усиленное загрязнение анионитных фильтров органич. в-вами. Периодич. обработка загрязненного анионита сначала 10%-ным NaCl (при 71°), затем 5%-ной H_2SO_4 (в течение 2 час.) и, наконец, р-ром NaOH несколько улучшила работу анионитных фильтров. В дальнейшем решено проводить хлорирование осветленной воды и фильтрование ее через активный уголь. Кремнесодержание обессоленной воды при упорядочении работы анионитных фильтров составляет 0,05—0,1 *мг/л*, что при 20—30%-ном добавке обессоленной воды позволяет поддерживать кремнесодержание котловой воды в пределах норм (3 *мг/л*). Для борьбы с коррозией в котловую воду вводится р-р нейтрализующего амина. О. Мартынова

11754. Подготовка питательной воды. Свифт (Four woter-treatment methods to remove algae, hardness and dissolved solids. Swift D. C.), Power, 1956, 100, № 5, 88—89, 200, 202, 204, 206, 208, 210, 212 (англ.)

Практические указания по проведению хлорирования, содо-известкового умягчения, катионирования, H-OH-ионирования и дистилляции воды на установках подготовки воды для питания паровых котлов. А. Смирнов

11755. Обработка охлаждающей воды. Хек (De behandeling van het koelwater. Hek J. de), Ingenieur (Nederl.), 1956, 68, № 30, Ch.27—Ch.36 (гол.; рез. англ.)

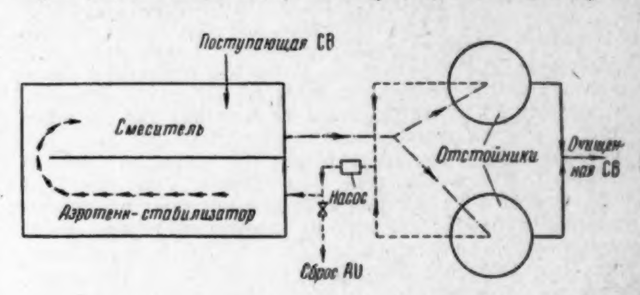
Для охлаждающей воды открытых циркуляционных систем рекомендуются следующие допустимые нормы: конц-ия (в *мг/л*) Cl^- 150—200; NH_4^+ 2—4; грубодисперсных примесей 2—5; уд. электропроводность $8\cdot10^{-4}$ *ом*$^{-1}$; карбонатная жесткость ⩽ 7 *мг-экв/л*; хлорпоглащаемость 4—10 *мг/л*. Рекомендуется обработка HNO_3 для снижения карбонатной жесткости до 1,4—2,5 *мг-экв/л* и хлорирование периодически по 15 мин. каждые 2 часа при остаточной конц-ии Cl_2 1 *мг/л*. Дозы полифосфатов 0,5—2,0 *мг/л*. О. Ленчевский

11756. Удаление производственного волокна из бытовых сточных вод. Марр, Кобб (Hat fur wastes fine-screened from sewage flow and placed on dump area. Marr John D., Cobb Edwin B.), Wastes Engng, 1956, 27, № 6, 262—265 (англ.)

Станция очистки бытовых СВ в Норуоке мощностью 45 000 *м³/сутки* принимает также СВ от произ-ва шляп. Для задержания волокна, содержащегося в последних, на станции имеются тонкие сита, которые раньше забивались песком, вызывая их частую и трудоемкую очистку. При реконструкции станции перед ситами поставлены песколовка и решетки. Работа сит резко улучшилась. Осадок с сит направляется непосредственно на иловые площадки. В метантенки поступает только осадок из первичных отстойников, который после сбраживания, промывки и кондиционирования обезвоживается на вакуум-фильтрах и сбрасывается в отвалы. С. Конобеев

11757. Станция биосорбции в Остин (Техас). Улрик (Experiences with the Austin, Texas «biosorption» plant. Ullrich A. H.), Water and Sewage Works, 1957, 104, № 1, 23—31 (англ.)

Станция мощностью 35 000 *м³/сутки* состоит из смесителя для короткого периода (20—30 мин.) смешения СВ с активным илом (АИ), отстойников для отделения АИ (время пребывания СВ ~ 2 час.), аэротенка-стабилизатора для регенерации АИ (2,5 часа), а также необходимого вспомогательного оборудования. Результаты эксплуатации показали, что снижение БПК достигает 94% с высоким качеством очищ. СВ (БПК 15—20 *мг/л*) при расходе воздуха ~ 7 *м³/м³* (БПК поступающих СВ 229 *мг/л*). Эксплуатация станции протекала более устойчиво по сравнению со станциями обычного типа, процесс меньше подвержен вредному влиянию токсичных примесей, АИ отличался низким иловым индексом, пенообразования почти не наблюдалось. Приведены данные о работе станции за 4 месяца.



О. Болотина

11758. Закономерности в работе биофильтров. Фэралл (Correlation of trickling filter data. Fairall John M.), Sewage and Industr. Wastes, 1956, 28, № 9, 1069—1074 (англ.)

На основании статистически обработанных данных по 44 станциям очистки СВ найдены следующие эмпирич. зависимости эффекта работы одноступенных биофильтров: при работе без рециркуляции $n = 1{,}102 \times (0{,}134\ \ V'/Q)^{-0{,}322}$; при работе с рециркуляцией $n = 2{,}065\ (0{,}134\ V'(1 + R/Q)^{-0{,}444}$, где n — отношение БПК очищ. СВ к $БПК_5$ осветленных СВ (при работе с рециркуляцией суммарное кол-во $БПК_5$ очищ. СВ относится к расходу Q); Q — расход СВ в 1000 *м³/сутки*; V — объем загрузки биофильтров в *м³*; R — кратность рециркуляции. В. Разнощик

11759. Очистка промышленных сточных вод на предприятиях и совместно с городскими сточными водами. Барокка (Reinigung industrieller Abwässer in Werk- oder Sammelkläranlagen? Barocka E.), Gesundh.-Ingr, 1956, 77, № 17—18, 276—279 (нем.)

Сопоставляя различные варианты очистки промышленных СВ, автор считает, что основная масса их должна очищаться непосредственно на предприятиях, где возможно: 1) выделение из них ценных продуктов и 2) повторное использование очищ. СВ. В. Разнощик

11760. Сточные воды угледобывающей промышленности. Леклер, Эделин (Traitement des eaux polluées des lavoirs à charbon. Leclerc E., Edeline F.), Ann. mines Belgique, 1956, Num. spec. juin, 102—108 (франц.)

Дана характеристика отдельных видов СВ (шахтных, душевых, от промывки угля). Рассмотрены возможности сброса их в водотоки. Н. Ваксберг

11761. Развитие очистки сточных вод углеперерабатывающей промышленности ГДР. П. Ридель, Штранкмюллер, Мангольд (Der Entwicklungsstand in der Aufbereitung von Abwässern aus der kohleveredelnden Industrie in der Deutschen De-

mokratischen Republik (II). Anwendungsmöglichkeiten und Betriebskosten der Entphenolungsverfharenfür Abwässer der kohleveredelnden Industrie. Riedel H. G., Strahkmüller J., Mangold K. H.), Bergbautechnik, 1956, 6, № 9, 469—476 (нем.)

Приведены схемы и сопоставлены технико-экономич. показатели следующих методов очистки фенолсодержащих СВ: 1) отгонка с водяным паром; 2) экстракция феносолваном; 3) экстракция смоляными маслами; 4) сорбция вофатитом. При общей конц-ии фенолов (Ф) в исходных СВ 12 *г/л* и конц-ии летучих Ф 8 *г/л* средний эффект удаления тех и других Ф составляет (в %, соответственно для способов 1, 2, 3 и 4): 50—55, 75—80; 90—93, 99—99,9; 70—75, 90—95; 96—97, 99—99,7. Стоимость очистки СВ сильно зависит от производительности установок. С учетом стоимости выделяемых Ф она составляет на 1 $м^3$ СВ при производительности 10 $м^3$/*час* (в немецких марках) для способов 1, 2, 3 и 4 (соответственно): 1,35; 1,10; 0,15; 3,00. Для установок производительностью 100 $м^3$/*час* на 1 $м^3$ СВ получается прибыль для 1-го способа 0,05; для 2-го 0,63. Способ 1-й рекомендуется для крупных предприятий, СВ которых содержит Ф (преимущественно одноатомные) в высоких конц-иях при малой конц-ии жирных к-т. Способ 2-й — для крупных и средних предприятий с относительно высокой конц-ией Ф при условии хорошей предварительной очистки СВ. Способ 3-й — для мелких предприятий, в СВ которых находятся преимущественно одноатомные Ф. Способ 4-й — для малых предприятий с более низкой конц-ией Ф. В качестве перспективных рассматриваются способы распыления СВ в топках и упаривания с хим. переработкой концентрата. Применение активного угля рекомендуется только как метод доочистки СВ. Экстракция трикрезилфосфатом более не рекомендуется. Начало см. РЖХим, 1957, 38584. М. Лапшин

11762. Влияние состава бутилацетата и примесей фенолов и ацетона на дефеноляцию подсмольных вод. Иванов Б. И., Шаронова Н. Ф., Тр. Всес. н.-и. ин-та по переработке сланцев, 1956, вып. 5, 289—293

Присутствие в бутилацетате фракций, выкипающих до 118°, ухудшает экстракционные свойства р-рителя. Наличие фенолов в конц-ии 1 *г/л* уже сказывается на экстракционных свойствах бутилацетата. Отрицательное влияние ацетона сказывается только при конц-ии его > 15 *г/л*. Б. Энглин

11763. Электролитическая обработка сбрасываемых сернокислотных травильных растворов с применением анионитовых диафрагм. Хорнер, Уингер, Бодамер, Кунин (Electrolytic treatment of waste sulfate pickle liquor using anion exchange membranes. Horner C., Winger A. G., Bodamer G. W., Kunin R.), Industr. and Engng Chem., 1955, 47, № 6, 1121—1129 (англ.)

Отработанные травильные р-ры содержат 12—22% $FeSO_4$ и 0,5—10% неиспользованной к-ты. В лабор. условиях обработка их проводилась в двухкамерной ванне с анионитовой диафрагмой при катоде из нержавеющей стали и Sb-Pb-аноде. Плотность тока 960—1500 *а/м*^{2}. Конц-ия H_2SO_4 в исходном р-ре 4%, $FeSO_4$ 15,5%. На выходе получена 14,4%-ная H_2SO_4 и 3%-ный $Fe_2(SO_4)_3$; на катоде отлагается х. ч. восстановленное Fe. Напряжение на ванне 4,5—5 *в* при остаточной конц-ии $FeSO_4$ в католите ⩽2%. Вся к-та за вычетом кол-ва ее, эквивалентного ~3% $Fe_2(SO_4)_3$ (за счет окисления Fe^{2+} в Fe^{3+} на аноде), может быть регенерирована. Уд. расход электрич. энергии 0,87 *квт-ч/л* или 5,9 *квт-ч* на 1 *кг* регенерированной H_2SO_4. Выход восстановленного Fe ~ 70 *г/квт-ч*, H_2SO_4 175 *г/квт-ч*. Процесс идет при pH 1,8 в католите. Сопоставление предложенного метода очистки СВ с методом известкования показывает, что он выгоднее по эксплуатационным расходам и примерно равноценен последнему по капитальным затратам. О. Ленчевский

11764. Новейшие достижения в обработке сточных вод молочных заводов. Гернем (Latest developments in the treatment of dairy wastes. Gurnham C. Fred), Canad. Dairy and Ice Cream J., 1956, 35, № 7, 50, 52, 66 (англ.)

Для улучшения очистки и сброса СВ молочных з-дов предлагается снижать кол-во СВ и утилизировать отходы. Суточное кол-во СВ собирается в отстойнике и подвергается очистке в аэротенках или на биофильтрах. При аэрировании БПК снижается на 40% за 4 часа. Осадок из первичных отстойников сбраживается. Применение высоконагружаемых биофильтров с рециркуляцией снижает БПК на 90%. Л. Милованов

11765. Сточные воды от производства солода. Поспишил (Odpadní vody ze sladoven. Pospíšil Vsěvolod), Kvasný průmysl, 1956, 2, № 9, 193—196 (чешск.; рез. русск., нем., англ., франц.)

Изложены результаты определения кол-ва и хим. состава СВ предприятия, перерабатывающего 5000 т ячменя в год. Характеристика СВ (в *мг/л*): растворимые примеси 900, нерастворимые 584; окисляемость (O_2) 410; $БПК_5$ 832. Органич. примеси легко окисляются при аэрировании. С. Яворовская

11766 П. Способ и аппарат для опреснения воды (Process and apparatus for the desalting of salt-containing solutions) [Nederlandse Organisatie Voor Toegepast-Natuurwetenschappelijk Onderzoek Ten Behoeve Van Nijverheid]. Англ. пат. 733234, 6.07.55

В трехкамерной ванне анодная и катодная камеры (К) отделены селективными ионитовыми мембранами; половина пространства анодной К, прилежащего к аноду, заполнено гранулированным катионитом, половина пространства катодной К анионитом. На 1-й стадии процесса средняя К и незаполненные ионитами отсеки электродных К питаются исходной водой, которая подвергается электролитич. обессоливанию. На 2-й стадии — исходная вода проходит через загруженные отсеки анодной и катодной К, где обессоливается методом Н-ОН-ионирования. Анионит — органич. макромолекулярное в-во или стиролдивинилбензольные сополимеры, содержащие четвертичные аммониевые группы; катионит — стиролдивинилбензольный сополимер, содержащий SO_3H-группы. В качестве анодной мембраны может применяться регенерированная целлюлозная пленка, покрытая скоагулированным белком. Катодная мембрана готовится из сульфокатионита, нанесенного в форме геля на сетку из пластмассы. О. Ленчевский

11767 П. Очистка сточных вод фильтрованием через почву, обработанную полимерами. Хедрик, Моури (Liquid purification through soil treated with polymers. Hedrick Ross M., Mowry David T.) [Monsanto Chemical Co.]. Канадск. пат. 517883, 25.10.55

Очистка СВ производится фильтрованием через почву, в которой диспергировано ⩽5% водорастворимого полимера (мол. в. > 10 000), полученного полимеризацией производного этиленового углеводорода, который содержит гидрофильные группы: COOX, SO_3X (где X — NH_4^+, щел. или щел.-зем. металл), $CONH_2$, NH_2 и OH. Кол-во обрабатываемой СВ не должно превышать кол-ва ее, насыщающего почву. Ю. Васильев

11768 П. Способ сжигания взвешенных или растворенных в воде органических веществ, пригодный, в частности, для очистки сточных вод при производстве целлюлозы. Циммерман (Způsob spalování ve vodě rozpuštěných nebo rozptýlených uhlikatých

latek zvláště odpadních vod z celulosek. Zimmermann Frederick John). Чехосл. пат. 83685, 3.06.55

Способ состоит в том, что в СВ вводится газ, содержащий свободный O_2, под давлением ~110 *атм*, при т-ре 232°. O_2 вводится в кол-ве, необходимом для практически полного окисления всего С и Н до CO_2 и H_2O. Пар и газообразные продукты р-ции отводятся из реактора, а т-ра поддерживается непрерывным подводом O_2 и СВ. Б. Адамец

11769 П. Устройство для аэрирования сточных вод. Фискерстрём, Гульстрём (Anordning för luftning av avloppsvatten. Fischerström N. C. H., Gullström I. S.) [Industrikemiska AB]. Шведск. пат. 151516, 13.09.55

Для аэрирования СВ с активным илом предложен аэротенк, работающий с применением вертикальной циркуляции СВ за счет односторонней подачи воздуха. О. Ленчевский

11770 П. Способ биохимической очистки сточных вод, содержащих многоатомные фенолы, преимущественно пирокатехин. Ланда, Шолин (Způsob biologického zpracování vodných roztoků, obsahujících vícemocné fenoly, zejména pyrokatechin. Lánda Stanislav, Solín Václav). Чехосл. пат. 83656, 5.05.55

Предложен способ очистки СВ с помощью плесеней типа *Oidium, Penicillium, Aspergillus, Fusarium*. Обработку проводят в присутствии щел.-зем. карбонатов, напр. $MgCO_3$, при pH 3—6,5, при достаточном доступе воздуха или O_2. Образующиеся многоатомные органич. к-ты удаляют кристаллизацией, осаждением или адсорбцией на силикагеле, активном угле или Al_2O_3. С. Яворовская

См. также: Анализ: Ca^{2+} 10974, 10975, 10977, 10978; Mg^{2+} 10977, 10978; NO_3^- 11009; O_2 11016; F^- 11017; Cl_2^- 11018; Cl^- 11019; CNS^- 11021, 11022; SO_4^{2-} 11037; хлорпикрин 11049; пикриновая к-та 11056. Св-ва примесей: растворимость в системе $CaCO_3 — CaSO_4 — NaCl — CO_2 — H_2O$ 10570; произведение растворимости $Fe(OH)_3$ 10685; титрование гуминовых к-т 10755; SiO_2 в воде 10753. Физ.-хим. основы технологии: теория коалесценции 10774; экстракция 11583, 11584, 11586. Иониты: обзор 12981; ионообменные равновесия 10742; равновесие на цеолитах 10745; стационарный режим фильтрования 10743; определение объемной емкости 10746; синтез 13054, 13055; ионитовые мембраны 10747, 10748. Коррозия: каустическая хрупкость 11680; в системах горячего водоснабжения 11688; в системах охлаждения 11689, 11690; антикоррозионная обработка воды 11722—11724; применение пленкообразующих аминов для предотвращения коррозии конденсатопроводов 11725, 11726. Утилизация и удаление отходов: целлюлозно-бумажной пром-сти 12630—12633, 13216, 13218. Водоемы и водотоки: геохим. критерии окислительно-восстановительной обстановки 10931. Реагенты: получение ClO_2 11933

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ. САНИТАРНАЯ ТЕХНИКА

Редакторы *Н. Ф. Кононов, И. В. Саноцкий*

11771. Техника безопасности на предприятиях. Крандуэлл (Safety in the works. Crundwell K.), Foundry Trade J., 1956, 101, № 2087, 413—415 (англ.)

Обращено внимание на возможность развития пневмокониоза у рабочих эмалевого произ-ва. Приводится санитгиенич. характеристика цехов: I подготовки металла для эмалирования, II приготовления эмалевой шихты и сплавления ее, а также при различных способах эмалирования (III) (окунание, пульверизация, втирание порошка) — с указанием основных вредностей при каждом производственном процессе (опасность ожогов к-той при I; значительные выделения кремнийсодержащей пыли при I, II и III, избыточные тепловыделения при II). Рекомендованы максим. герметизация аппаратуры и эффективная местная и общая вентиляция на всех этапах произ-ва; ношение респираторов при пыльных процессах или спец. шлемов при пескоструйной очистке металла и пульверизационном способе эмалирования; рациональное устройство полов, стен, травильных ванн; применение вакуум-очистки, увлажнение пылящего материала и др.; проведение периодич. медицинских осмотров (при свинцовом эмалировании — каждые 3 месяца). Подростки моложе 16 лет на работу в эмалировочном произ-ве не допускаются. Н. Шумская

11772. Предотвращение несчастных случаев в промышленности. Смит (An accident prevention campaign in industry. Smith G.), Pit and Quarry, 1957, 49, № 10, 112, 113, 116, 132 (англ.)

Описаны результаты кампании по предотвращению несчастных случаев в карьерах и з-дах известковой пром-сти, проведенной в Англии в 1948—1954 гг., приведшей к значительному уменьшению числа несчастных случаев. М. Фишбейн

11773. Анализ несчастных случаев на производстве в 1956 году. Ковалевский (Analiza wypadków przy pracy w 1956 roku. Kowalewski Zygmunt), Gaz. cukrown., 1957, 59, № 8, 211—212 (польск.)

В 1956 г. число несчастных случаев на предприятиях сахароваренной пром-сти уменьшилось по сравнению с 1955 г. на 28,5%, а кол-во потерянных рабочих дней — на 31,5%. Общее число смертельных случаев не изменилось, кол-во тяжелых травм по сравнению с 1955 г. уменьшилось на 44,4%. Наибольшее число несчастных случаев падает на IV квартал, т. е. период уборочной кампании, когда к работе привлекается большое кол-во необученных сезонных рабочих. Причиной большей части несчастных случаев явилось неосторожное обращение с механич. оборудованием, средствами транспорта, горючими, взрывчатыми в-вами, паром и газом, находящимися под давлением, электрич. оборудованием и др. Предложено улучшить качество технич. обучения рабочих, организовать на предприятиях медицинскую помощь. Т. Бржевская

11774. Вредности при строительных и подземных работах. Уолдрам (Respiratory hazards to construction and maintenence workers. Waldram A. N.), Safety (Austral.), 1956, 1, № 1, 10—12 (англ.)

Описаны вредности при работах в подземных и закрытых помещениях: пониженное содержание O_2, значительные скопления CO, CO_2, NH_3, SO_2 и др. Перечислены меры предосторожности. При работах с универсальным респиратором в атмосферном воздухе должно быть $O_2 \geqslant 16\%$, CO и органич. паров $\leqslant 2\%$, $NH_3 \leqslant 3\%$. С. Яворовская

11775. Опасности, связанные с выпадением радиоактивного стронция после взрыва атомной бомбы. Даль (Farene ved nedfall av radioaktivt strontium etter atombombeeksplosjoner. Dahl Eilif), Tekn. ukebl., 1957, 104, № 27, 567—571 (норв.)

Обзор. К. Герцфельд

11776. Отложение и распределение кадмия в организме человека при хронической интоксикации. Фриберг (Deposition and distribution of cadmium in man in chronic poisoning. Friberg Lars), Arch. Industr. Health, 1957, 16, № 1, 27—29 (англ.)

Во внутренних органах 4 рабочих, умерших после продолжительного воздействия пыли Cd при произ-ве аккумуляторов (погибшие в течение последних 3—9 лет не соприкасались с кадмийсодержащими материалами), обнаружено высокое содержание Cd в тканях органов (1 *мг* на 100 *г* веса): в почках до 11,6, в печени до 14,5, в поджелудочной железе до 8,5, в щитовидной железе 6—8,3. В органах рабочих, не подвергавшихся воздействию Cd, последний не обнаруживался. Приведена таблица содержания Cd в разных органах. Библ. 11 назв. Н. Кулагина

11777. Токсикология неорганических соединений ртути. Голдуотер (The toxicology of inorganic mercury. Goldwater Leonard J.), Ann. N. Y. Acad. Sci., 1957, 65, № 5, 498—503 (англ.)

Обзор. Кратко изложена история отравлений неорганич. соединениями Hg (промышленных и медицинских), описаны физ.-хим. свойства, токсичность, меры профилактики. Библ. 22 назв. Г. Заева

11778. К вопросу о функциональном состоянии щитовидной железы при хронических интоксикациях некоторыми промышленными ядами (свинец, ртуть). Монаенкова А. М., Гигиена труда и проф. заболевания, 1957, № 2, 44—48

Функциональное состояние щитовидной железы исследовалось по методу М. Н. Фатеевой (см. в кн. «Труды по применению радиоактивных изотопов в медицине», 1955, стр. 120—131). Из 40 больных с хронич. интоксикацией Hg у 18 отмечено повышение поглощения J^{131} щитовидной железой, у 16 — поглощение в пределах нормы, у 6 — на нижних границах нормы. Из 41 человека с интоксикацией Pb у 29 поглощение J^{131} в норме; у 2 — повышенное, у 10 — сниженное. Т. Бржевская

11779. Оздоровление условий труда при перевалке сульфата. Датиев Р. И., Трифель Н. Г., Шищенко М. И., Сб. работ н.-и. отд. гигиены и санитарии. Бассейн. сан.-эпидемиол. ст. Каспводздрава, 1957, вып. 2, 41—47

Установлено, что основным неблагоприятным фактором при погрузке сульфата является сильная запыленность воздушной среды на рабочих местах. Рекомендовано: транспортировать сульфат в контейнерах; до перехода на контейнерный способ — механизировать погрузочные работы, обеспечить рабочих защитной одеждой и респираторами, хотя бы марлевыми. Хранить сульфат в исправной таре. В. Савельев

11780. Экспериментальное исследование токсичности суперфосфата. Палладе, Лондон, Ровенца, Грюмберг (Cercetări experimentale asupra toxicităţii superfosfatului. Pallade S., London M., Roventa A., Grümberg I.), Rev. igienă, microbiol., şi epidemiol., 1956, № 1, 80—88 (рум.)

В опытах на 37 кроликах установлено, что при хронич. введении в пищу апатита у них постепенно развивался флюороз, в то время как введение суперфосфата (I) приводит животных к смерти через несколько дней, что объясняется большей растворимостью F, содержащегося в I. Контрольные опыты с нейтрализованным I показали, что кислотность I способствует отравлению, но не является его причиной. As и Se, содержащиеся в I, не являются причиной отравления. З. Хаимский

11781. Экспериментальные исследования по токсикологии суперфосфата. Палладе (Cercetări experimentale în toxicologia superfosfaţilor. Pallade S.), An Rom.-Sov. Serigienă şi organiz. sanit., 1957, **11**, № 1, 25—44 (рум.)

Установлено, что вредное воздействие суперфосфата (I) обусловливается тем, что I содержит F в растворимой форме, который легко проникает в организм. Комплексный состав I не изменяет в заметной степени характер вредного воздействия F. В опытах на кроликах, отравленных I, обнаружены изменения ряда биохим. показателей. Обследованы условия работы на суперфосфатном з-де, где конечный продукт соприкасается с руками рабочих, время взаимодействия апатита с H_2SO_4 заметно сокращено, а время старения I полностью отсутствует, что приводит к увеличению кол-ва выделившихся вредных газов и увеличению вредности пыли. Рекомендуется полная механизация технологич. процесса при строгом соблюдении правил техники безопасности, установленных для з-дов, производящих минер. удобрения. Коренным решением вопроса является обесфторивание сырья. Библ. 33 назв. Я. Матлис

11782. Опасность пневмокониоза у глазуровщиков. Кёльш (Die Staubgefährdung der Unterglasur-Maler. Koelsch F.), Zbl. Arbeitsmed. und Arbeitsschutz, 1957, 7, № 6, 129—130 (нем.)

Практические наблюдения и эксперим. исследования показали, что при стаже работы 20—30 лет у глазуровщиков фарфора могут возникать в легких незначительные силикотич. изменения. Минералогич. состав пыли, выделяющейся при глазуровке: 70% краски и 30% фарфора. При введении пыли в брюшную полость животных обнаружено образование фиброзных узелков с более доброкачественным течением, чем при воздействии кварца. К. Никонова

11783. Отравления три- и тетрахлорэтиленом. Мейер (Tri- und Perchloräthylenvergiftungen. Meyer Hans R.), Chem. Rundschau, 1957, **10**, № 16, 355—357 (нем.)

Описаны 4 случая интоксикаций три- и тетрахлорэтиленом (I). Рекомендуются защитные мероприятия: герметизация аппаратуры, устройство местной и общей вытяжной вентиляции, профилактич. ремонт оборудования, замена I менее токсичными р-рителями, при значительном содержании паров I в воздухе использование противогазов с фильтрами из активированного угля или изолирующих. К. Никонова

11784. Прибор для переливания этилированного бензина. Антоненко М. Г., Болонский Н. Б., Безопасность труда в пром-сти, 1957, № 8, 34—35

Этилированный бензин при попадании в организм человека вызывает острые и хронич. отравления, которые выражаются в головной боли, слабости, расстройстве сна, потере аппетита, понижении кровяного давления и пр. Несмотря на это многие шоферы и работники гаражей при переливании этилированного бензина пользуются резиновым шлангом, в который они засасывают бензин ртом. Поэтому для предупреждения отравлений сконструирован ручной прибор для переливания этилированного бензина, а также для продувки бензопроводов, обладающий удобством, безотказностью действия и простотой. Приведено описание устройства и действия прибора производительностью 5 *л/м* при диаметре шланга 10 *мм* и длине 300 *мм*. Этот же прибор, изготовленный из нержавеющей стали, может применяться для переливания к-т, щелочей и других агрессивных и ядовитых жидкостей. И. Лекае

11785. Вопросы гигиены труда при переработке малосернистой нефти на заводах Краснодарского края. Николов С. Х., Научн. тр. Кубанск. мед. ин-та, 1957, 15 (28), 107—113

Установлено, что воздух всех основных рабочих мест нефтеперерабатывающих з-дов Краснодарского края загрязнен парами углеводородов (конц-ии 0,05—11,50 *мг/л*). Наибольшие конц-ии обнаружены на рабочих местах наливщиков готовых нефтепродуктов, замерщиков уровней и отборщиков проб, при ремонтных работах и на мойке посуды. В насосных прямой перегонки нефти, крекинга, в лаборатории обнаружена CO (0,01—0,03 *мг/л*), у водоотделителей на открытом

воздухе — H_2S (0,0003—0,001 *мг/л*). Рабочие многих отделений подвергаются также воздействию высокой т-ры плюс 35° зимой и 40—49° летом) и резким перепадом т-ры при переходе из закрытых помещений на открытый воздух (до 30—40 раз в день). У 37,2% осмотренных рабочих отмечены нарушения функции ЦНС (чаще всего неврастения), низкое содержание гемоглобина и лейкоцитов в периферич. крови, дерматиты (у 5,9%), фолликулиты (7,2%). Повышена заболеваемость гриппом, острым катаром верхних дыхательных путей, ангиной. В лечебнопрофилактич. целях необходимо улучшить вентиляцию и контроль за герметичностью и теплоизоляцией оборудования, усовершенствовать способы замера уровней и налива нефтепродуктов. Т. Бржевская

11786. **Техника безопасности и гигиена труда при очистке резервуаров для хранения нефтепродуктов. Сопоцько** (Bezpieczeństwo i Higiena Pracy przy czyszczeniu zbiorników po produktach naftowych. Sopoćko Stanisław), Wiadom. naft., 1957, 3, № 7, 18—20 (польск.)

Описаны признаки отравления парами нефтепродуктов (приступы «веселости», слабость, потеря сознания) и правила техники безопасности при работе в резервуарах. Рекомендовано проведение медицинских осмотров рабочих 2 раза в год, спец. инструктаж. Необходимо иметь наготове средства первой помощи. Рабочие должны быть обеспечены удобной защитной одеждой, шланговыми противогазами. Т. Бржевская

11787. **Гигиена труда при применении системных фосфорорганических инсектицидов. Каган Ю. С.,** Гигиена и санитария, 1957, № 7, 15—21 (рез. англ.)

При опрыскивании пшеницы и хлопчатника меркаптосом (I) и октаметилом (II) с самолетов и тракторов в воздухе рабочей зоны на разных рабочих местах обнаружены I и II в конц-иях < 0,00001—0,001 *мг/л*. Наибольшие конц-ии I и II определены при немеханизированной заливке ядохимикатов в баки опрыскивателей, прочистке коммуникаций опрыскивателей, сигнализации при частой смене ветра. После работы с I и II у рабочих отмечалось замедление пульса, сужение зрачков, стойкий красный дермографизм, у 12 из 14 человек — понижение активности холинэстеразы сыворотки крови (до 50%) (определение активности производилось методом С. Р. Зубковой и Т. В. Правдич-Неминской). Определение активности холинэстеразы рекомендуется как чувствительный метод ранней диагностики отравления I и II. В качестве предельно допустимой конц-ии I рекомендуется 0,00002 *мг/л*. При работе с I и II необходима герметизация баков с ядохимикатами, механизация заправки опрыскивателей, применение авиаметода опрыскивания, подробный инструктаж рабочих, определение активности холинэстеразы крови 1 раз в 3—4 дня. Т. Бржевская

11788. **Воздействие динитроортокрезола при опрыскивании яблонь. Батчелор, Уокер, Эллиотт** (Dinitroorthocresol exposure from apple-thinning sprays. Batchelor Gordon S., Elliott Joseph W., Walker Kenneth C.), Arch. Industr. Health, 1956, 13, № 6, Sec. I, 593—596 (англ.)

Для определения степени вредности динитроортокрезола (I) исследован препарат, содержащий 19% натриевой соли I, который перед употреблением разводился по расчету 3,8—7,6 *л* на 4536 *л* воды и распределялся в этом кол-ве на площади в 1 акр. Установлено, что при применении указанного р-ра для опрыскивания сада в период цветения у операторов абсорбция I кожей составляла 63,2 *мг/час*, задержка на фильтре респиратора 0,4 *мг/час*. Из 183 образцов мочи лишь в 5 случаях определен I в кол-ве 0,8 объемн. ч. на 1 млн. (Нижний предел чувствительности метода). При наибольшей интенсивности воздействия в крови наивысшие конц-ии составляли 4,3 ч. на 1 млн. Авторы считают, что примененный препарат I в условиях укороченного рабочего дня при более слабом разведении (по сравнению с применявшимся в Англии) и при меньшей конц-ии рабочей смеси не обладает вредным действием. Н. Кулагина

11789. **Определение содержания фурфурола в воздухе. Дьячков Г. С.,** Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1957, № 5, 16—17

Фурфурол поглощают в 3 последовательно соединенных стеклянных поглотительных прибора с 15 *мл* H_2O в каждом. 10 *мл* р-ра из каждого поглотителя помещают в сухую конич. колбу емк. 100—150 *мл*, добавляют 10 *мл* 0,004 н. р-ра бромид-бромата, 10 *мл* 12%-ного р-ра HCl и взбалтывают. Через час добавляют 5 *мл* 10%-ного р-ра KJ, выделившийся J титруют 0,004 н. р-ром $Na_2S_2O_3$ с 1%-ным р-ром крахмала. Ставят контрольный опыт с 10 *мл* H_2O. Коэф. нормальности $Na_2S_2O_3$ устанавливают титрованием р-ром $Na_2S_2O_3$ смеси из 10 *мл* 0,004 н. р-ра $K_2Cr_2O_7$, 10 *мл* 12%-ного р-ра HCl, 5 *мл* р-ра KJ. Описанный бромид-броматный метод не специфичен, но прост по выполнению. Т. Соловьева

11790. **Повреждения кожи у людей, работающих с толуолом. Здражил, Пиха, Покорный** (Kožní poškození u zaměstnanců pracujících s toluolem. Zdražil Josef, Pícha František, Pokorný František), Pracovní lékař., 1957, 9, № 3, 224—225 (чешск.; рез. русск., англ.)

Весной 1956 г. у рабочих, имеющих контакт с р-ром каучука в толуоле (I), было отмечено раздражение кожи лица, отек и покраснение век. В экспериментах на животных доказано, что причиной этих явлений оказался карбазол и отчасти антрацен, содержащиеся в I как загрязняющие примеси. Т. Бржевская

11791. **Условия труда в производстве фенацетина и разработка мероприятий по их оздоровлению. Зильбер Д. А., Гуревич И. Я.,** Сб. научн. тр. Ленингр. хим.-фармацевт. ин-т, 1957, 2, 91—98

При систематич. обследованиях фенацетинового цеха з-да «Фармакон» (1950—1954 гг.) в воздухе рабочих помещений были обнаружены: пары паранитрохлорбензола (I) в конц-ии (в *мг/л*): 0,001—0,26 (предельно допустимая конц-ия 0,001 *мг/л*), парафенетидина (II) и уксусного ангидрида (III) в конц-иях ниже предельно допустимой (0,001 *мг/л*) (в 1948 г. конц-ии I достигали 0,4, II и III — 0,01). В отделениях сушки и просева готовой продукции определено содержание пыли фенацетина 14—52 *мг/м*^{3}. Рекомендовано дальнейшее улучшение технологич. процесса, механизация и герметизация процессов сушки и просева продукции, обеспечение рациональной вентиляции, улучшение теплоизоляции оборудования и коммуникаций, контроль за герметизацией аппаратуры с помощью реактивных бумажек и др. Т. Бржевская

11792. **Вопросы гигиены труда при изготовлении аминазина. Меч Е. Д.,** Гигиена труда и проф. заболевания, 1957, № 3, 49—51

При анализах воздушной среды на опытном произ-ве аминазина (I) на разных рабочих местах в 1955—1956 гг. в 4,5% анализов обнаружено превышение (в 2—3 раза) предельно допустимых конц-ий паров аллилового спирта, серного эфира, дихлорэтана, бензола и сероводорода. Пары I обнаружены в конц-иях 0,004—0,0006 *мг/л*. Через 3 месяца работы с I работники произ-ва I начали предъявлять жалобы на общую слабость, сонливость, быструю утомляемость, головные боли, появление сыпи на коже, зуд. Отмечены случаи потери сознания. Считают необходимым установку эффективной общей и местной вентиляции, механизацию и герметизацию оборудования, соблюдение правил личной гигиены, обеспечение работников пер-

чатками и противогазами, установление 6-часового рабочего дня. Работа по изучению условий труда на произ-ве I должна быть продолжена. Т. Бржевская

11793. Вопросы гигиены труда при получении и применении ускорителей вулканизации (тиурама, каптакса). Каспаров А. А., Гигиена труда и проф. заболевания, 1957, № 1, 24—31

Установлено, что в произ-ве тиурама (I) и каптакса (II) на анилокрасочном з-де и при их применении на предприятиях резиновой пром-сти наиболее неблагоприятными являются пыльные операции (конц-ия пыли — сотни *мг/м*³; величина частиц ⩽ 2 μ), а также высокая т-ра воздуха у открытых сушилок 50°, 60°; наличие большого кол-ва ручных операций. При медицинском обследовании 33 сушильщиц (стаж работы >5 лет) обнаружено: астенич. состояние, атрофич. изменения слизистых оболочек верхних дыхательных путей, конъюнктивит, снижение чувствительности роговицы, дерматит, поражение печени и сердца. На животных при ингаляции пыли I в конц-иях 0,05—0,15—0,2 *мг/л* и при введении в желудок II 50 *мг/кг* в течение 4 месяцев установлено, что I действует на нервную систему, верхние дыхательные пути, систему крови, печень, почки, сердце; II оказывает общетоксич. действие, а также вызывает изменения желудочно-кишечного тракта. Рекомендована: замена камерных циркуляционных сушилок сушилками непрерывного действия или вакуум-вальцовыми сушилками; централизация просева, автоматизация развешивания I и II; меры индивидуальной защиты; проведение периодич. медицинских осмотров. Библ. 10 назв. Н. Шумская

11794. Производство целлулоида с точки зрения гигиены труда. Николаева И. И., Тр. Молотовск. мед. ин-та, 1957, вып. 26, 224—229

Обследовалось произ-во полукамфорного целлулоида. Пары камфоры (I) в воздухе рабочих помещений обнаружены в конц-ии 0,004—0,09 *мг/л* (последняя — в отделении получения тройной смеси). На ряде участков отмечена высокая т-ра воздуха до 29,5°. В опытах на животных установлена смертельная конц-ия паров I 0,4—1,76 *мг/л*, судорожная конц-ия 0,18—0,55 *мг/л*. Отмечена выраженная индивидуальная чувствительность белых мышей к парам (I). Ежедневные 3—6-часовые затравки парами I (конц-ия 0,21—0,35 *мг/л*) в течение 1,5 месяца для мышей, а также в конц-ии 0,03—0,21 *мг/л* в течение 1,5 месяца и конц-ии 0,13—0,38 *мг/л* в течение 1 месяца для кроликов не вызывали внешних признаков отравления. В органах обнаружены патогистологич. изменения. Предлагается рассматривать конц-ии паров I, обнаруженные на произ-ве целлулоида как токсич. и стремиться к их снижению. Необходимо проводить периодич. медицинские осмотры рабочих не реже 1 раза в год с обращением особого внимания на состояние органов дыхания и нервной системы. Т. Бржевская

11795. Местные проявления действия нитрила акриловой кислоты на кожу и слизистые оболочки. Бабанов Г. П., Врачебн. дело, № 5, 511—514

Описаны 2 случая ожога II степени, наступивших в результате обливания обуви нитрилом акриловой к-ты (I) и 2 случая ожога III степени, обнаруженных у рабочих после чистки аппарата, на стенках которого находился продукт, содержащий ~5% I. Во всех случаях отмечалась сравнительно малая болезненность ожоговых поверхностей. Высказано мнение, что биологич. действие I объясняется вступлением его CN-группы в клетках ткани в стойкое соединение с железом гемин-фермента, в результате чего наступает тканевая аноксия. Т. Бржевская

11796. Дерматозы, вызываемые эпоксидными смолами, отверждающимися на холоду. Гранжан (The danger of dermatoses due to cold-setting ethoxyline resins (epoxide resins). Grandjean E.), Brit. J. Industr. Med., 1957, 14, № 1, 1—4 (англ.)

У 164 из 328 обследованных рабочих электротехнич. з-дов установлены дерматозы, вызванные эпоксидной смолой марки «D» и ее отвердителем 951 (триэтилентетрамином). Описана клиника дерматозов рук и лица. У заболевших в большом проценте случаев обнаружена повышенная чувствительность кожи к смоле марки «D» или смеси ее с отвердителем 951 и только в некоторых случаях повышенная чувствительность к чистому отвердителю 951. Первичное заболевание кожи у работающих зависит от прямого контакта ее со смолой и отвердителем 951. В воздухе помещений на уровне головы работающих средние конц-ии паров отвердителя 951 оказались ниже предела измерения и не превышали 0,15 *мг/л*. Приведена таблица распределения дерматозов (легкие и тяжелые формы) в зависимости от кол-ва расходуемой смолы. Рекомендовано строгое выполнение правил личной гигиены, инструктаж работающих, улучшение вентиляции, предварительные и периодич. медицинские осмотры. Библ. 8 назв. Н. Шумская

11797. Приборы для определения вредных газов в рудничном воздухе. Юровский Ю. М., Безопасность труда в пром-сти, 1957, № 8, 29—30

Для обеспечения безопасных условий труда в шахтах и рудниках следует контролировать состав рудничного воздуха, содержащего горючие токсичные газы (CH_4, C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10}). Всесоюзным н.-и. ин-том геофизики предложено использовать для анализа рудничного воздуха газоанализатор ГШ-1 и портативный хроматермограф ГШ-3. Использование этих приборов в производственных и лабор. условиях показало их пригодность для этой цели. Точность анализов вполне отвечает требованиям техники безопасности. Приведены схемы устройства приборов. И. Лекае

11798. Химическая терминология в противопожарной защите. Де-Гаэта, Уэйнтрауб (Chemical terminology in fire protection. DeGaeta Paul F., Weintraub Arnold A.), Fire Engng, 1957, 110, № 5, 423—425 (англ.)

Излагаются принципы, положенные в основу рациональных наименований огнегасящих в-в. М. Фишбейн

11799. Огнеопасные свойства горючих жидкостей. Аузобский (Beurteilung der Gefahren brennbarer Flüssigkeiten. Ausobsky Siegmund), Österr. Feuerwehr, 1957, 11, № 8, 168—169, 172 (нем.)

Приводится график для определения т-ры вспышки 26 горючих жидкостей (Ж) различных классов. Приведены т-ры воспламенения для ряда Ж и нижние и верхние границы взрыва смесей паров Ж с воздухом. Я. Дозорец

11800. Меры предосторожности при применении в предприятиях метана в качестве горючего. Лучани (Dispositivi di sicurezza per l'utilizzazione del metano negli impianti termici. Luciani Roberto), Antincendio, 1957, 9, № 2, 83—86 (итал.; рез. англ., франц., нем., исп.)

Перечислены общие меры предосторожности. Описаны приборы для измерения т-ры, ионизации и радиации пламени метана. Н. Соловьева

11801. Окраска распылением и пожарная опасность. Песонен (Ruiskumaalaus ja palonvaara. Pesonen Pekka), Tehostaja, 1957, № 5, 74, 77—78 (финск.)

По статистике США причиной пожара при окраске распылением в первую очередь является самовозгорание остатков красок. Почти такой же обычной причиной воспламенения являются пары р-рителей красок, воспламеняющиеся от электрич. искры. Самовоспламенение может начаться: 1) если остатки красок накапливаются на поверхности нагреваемых поверхностей и

подвергаются окислению воздухом; 2) если у остатков краски столь большая способность к взаимодействию с кислородом, что уже при комнатной т-ре начинается процесс самовоспламенения; 3) если различные в-ва распыливаются из одной и той же камеры, причем взаимодействие остатков этих в-в приводит к повышению т-ры, что способствует их дальнейшему интенсивному окислению. К 1-й группе огнеопасных лаков относится нитроцеллюлоза. При малых кол-вах остатков самовоспламенение наступает при 140—155°. Приводится зависимость т-р самовоспламенения некоторых нитролаков от толщины их слоя и веса в-в, одновременно подвергавшегося окислению. По условиям пожарной безопасности в 1 *м*³ воздуха не должно быть >15 *г* бензола, ацетона или бензина. Тушение пожара целлюлозных лаков лучше всего производить водой. Т-ра нагревательных приборов в помещениях, где производится окрашивание распылением, не должна превышать 70°. Во время окрашивания паровое или электрич. отопление должно быть выключенным.

М. Тойкка

11802. Техника безопасности при производстве взрывчатых веществ. Пессиак (Sicherheit in Sprengstoffbetrieben. Pessiack Hans), Chemiker-Ztg, 1957, 81, № 15, 490—493 (нем.)

Описаны причины, вызывающие неожиданные взрывы взрывчатых в-в при их произв-ве, и мероприятия, применяемые для предупреждения этих взрывов.

Я. Дозорец

11803. О причинах взрывов воздухоразделительных аппаратов. Гитцевич Г. А., Кислород, 1957, № 2, 27—33

Показано, что одной из причин взрывов в установках газообразного кислорода является скопление в конденсаторе разделительного аппарата легких углеводородов, образующихся в результате крекинга цилиндровых масел при сжатии воздуха в последних ступенях воздушных компрессоров высокого давления (при т-ре сжатия >150° и давл. 70 *ати*). Для предотвращения взрывов необходимо: 1) улавливать масло и пары легких фракций из воздуха до поступления его в блоки разделения; 2) систематически проверять степень загрязнения аппарата маслом и его легкими фракциями; 3) уменьшать кол-во смазки, подаваемой в компрессор.

М. Фишбейн

11804. Горючие газы и жидкости. Взрывы газов и пылей. Коскинен (Kipinästa tuli syttyy. Palavat kaasut ja nesteet sekä kaasuja pölyräjähdykset. Koskinen Eino), Tehostaja, 1957, № 5, 69—70, 73 (финск.)

В Финляндии горючие жидкости делятся на 3 класса по их т-ре воспламенения. Дается краткая характеристика условий воспламенения некоторых жидкостей. Приводятся примеры взрывов газов и пыли разрядами статич. электричества. Нижняя граница взрыва смеси сахарной пыли с воздухом 17,5 *г/м*³, верхняя 7 *кг/м*³. Нижняя граница взрыва смеси крахмальной пыли с воздухом 45 *г/м*³, серной пыли 35 *г/м*³, пыли Mg 20 *г/м*³ и пыли Al 25 *г/м*³.

М. Тойкка

11805. Применение в химической промышленности взрывобезопасных осветительных приборов при определении уровня огнеопасных жидкостей. Шрамм (Ausleuchtung von Flüssigkeitsstandanzeigern mit explosionsgeschützten Leuchten in chemischen Betrieben. Schramm W.), Lichttechnik, 1957, 9, № 7, 365—366 (нем.)

Описано несколько типов приборов, применяемых в хим. пром-сти для определений уровня огнеопасных жидкостей.

М. Фишбейн

11806. Взрывчатые свойства аммиачной селитры и смесей ее с другими солями. Хайд, Кёнен (Über die explosiven Eigenschaften von Ammonsalpeter und ammonsalpeterhaltigen Gemischen. Haid A., Koenen H.), Chemiker-Ztg, 1957, 81, № 14, 453—455 (нем.)

В бомбе Трауцля измерялось кол-во тепла, выделяющееся при взрыве $NaNO_3$ и смесей ее с $(NH_4)_2SO_4$, и давление взрыва. Установлено, что взрывчатому разложению указанных смесей предшествует выделение SO_3, после чего следует взрыв оставшейся нитратной части. При добавке к $NaNO_3$ инертных в-в (KCl, $CaSO_4$, SiO_2 и др.) в тонкоизмельченном виде с частицами того же размера, что и $NaNO_3$ взрывное действие, производимое ею, уменьшается пропорционально кол-ву введенной добавки.

М. Фишбейн

11807. Загрязнение атмосферы в городах. Росси (L'inquinamento atmosferico nelle cettà. Rossi Vasco), Atti e rass. tecn., 1957, 11, № 3, 100—105 (итал.)

Общие сведения об источниках загрязнения воздуха в городах промышленными предприятиями. Приложены схемы 3 водяных дымоочистителей, применяемых в Англии и Италии. Приведена кривая смертности в Лондоне от заражения атмосферы в декабре 1952 г. (4000 смертельных исходов за 9 дней).

Н. Соловьева

11808. Новый аппарат для отбора проб воздуха. Котрас. Мед. пром-сть СССР, 1957, № 7, 59

Новый аспиратор типа 822 (взамен А-39) предназначен для отбора проб воздуха для анализа в производственных и др. помещениях. Воздух пропускается через спец. фильтры, поглощающие механич. и хим. примеси. Приведена электрич. схема аппарата. Размеры 240 × 192 × 210, вес 7 *кг*.

И. Лекае

11809. Циклолен D. T. 3 как средство борьбы с загрязнением воздуха. Действие на дымы и продукты неполного сгорания жидкого горючего (Il cyclolene D. T. 3 nella lotta contro I-inquinamento atmosferico. Sua azione su fumi, fuliggini, residui di combustione, originate da olii combustibili. G. T.), Ingegneria chim., 1957, 6, № 2, 7—9 (итал.)

Добавление к жидкому горючему 0,025—0,035% циклолена D. T. 3 уменьшает на 60% образование сажи, накопляющейся в камере горения и дымоходах, и уменьшает образование SO_2 и SO_3. Одновременно понижаются и адгезионные свойства сажи по отношению к стенкам дымоходов.

К. Герцфельд

11810. Защита кожи с помощью защитных кремов. Индербитцин (Hautschutz mittels sogenannter Hautschutzcremen. Inderbitzin Theodor), Dermatologica, 1956, 113, № 5, 284—287. Diskuss., 294—299 (нем.; рез. англ., франц.)

Исследован ряд защитных кремов, применяемых для профилактики кожных профессиональных заболеваний. Измерялась скорость проникновения слабощел. и слабокислых жидкостей через слой крема, нанесенный на целлофановую мембрану, сравнительно со скоростью проникновения через мембрану, не смазанную кремом. Установлена хорошая защитная способность некоторых кремов на основе жиров и силиконов, в то же время многие из имеющихся в продаже кремов защитными свойствами не обладали (приведена таблица).

Ю. Вендельштейн

11811. Моющие средства для промышленных рабочих. Фишер, Бинёвец, Фикер, Заградник (Čistící prostředky pro pracující v průmyslu. Fišer K., Biňovec J., Fiker S., Zahradník M.), Pracovní lékař., 1957, 9, № 3, 211—213 (чешск.; рез. русск., англ.)

На произ-ве и в лаборатории исследованы новые моющие средства (МС), в состав которых входит: вазелиновое масло, глицерин, диэтилфталат, коллоидный каолин, продукты конденсации этиленоксида или спирта, вода и др. МС испытывались на смывание машинных масел, красителей, дегтя сажи для резин и др.

Установлено, что МС обладают хорошей моющей способностью и меньше раздражают кожу, чем вода с мылом. При регулярном использовании МС состояние кожи у рабочих улучшилось уже через 3 месяца.
Т. Бржевская

11812. Обеззараживающее действие окиси этилена. (Обзор иностранной литературы). Громоздов Г. Г., Гигиена и санитария, 1957, № 8, 57—60

Обзор. Описаны бактерицидные свойства окиси этилена, действие ее на различные материалы, методы стерилизации, аппаратура и др. Т. Бржевская

11813. Цилиндрические сосуды, работающие при повышенном внутреннем давлении. Скорер (Some notes on cylindrical vessels under internal pressure. Scorer S. D.), Brit. Chem. Engng, 1957, **2**, № 8, 438—440 (англ.)

Описаны метод и прибор, позволяющий с помощью ультразвука измерять стенки толщиной 1,5—300 *мм* с точностью ±2—3%.
М. Фишбейн

См. также: Отравления и борьба с ними: острая интоксикация органич. и неорганич. соединениями мышьяка 5424Бх; отравление бензолом 5422Бх; токсич. действие стирола и α-метилстирола 5413Бх; предельная токсичность пестицидов для теплокровных 12344. Борьба с запыленностью: произ-во растворителей без запаха 12185; кондиционирование в бумажной и полиграфич. пром-сти 13227. Пожары и взрывы: теория распространения пламени 10593; детонация промышленных взрывчатых веществ 10606; самовозгорание шерсти 13279; огнезащитные в-ва для хлопчатобумажных тканей 13321

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ (Часть 2)

ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ ЯДЕРНОЙ ТЕХНИКИ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев*

11814. Кругооборот ядерного горючего. Олгрен (The fuel cycle. Ohlgren H. A.), Chem. Engng Progr., 1957, **53**, № 2, F55 (англ.)

Схема кругооборота ядерного горючего в связи с перспективами развития ядерной техники. Задачи, связанные с осуществлением указанных процессов.
Л. Херсонская

11815. Радиоизотопы как материал, применяемый в атомной промышленности. Йонэда (原子力材料としての同位體. 米田幸夫), 化學, Кагаку, 1957, **27**, № 4, 184—188 (японск.)

Обзор. Свойства изотопов и способы их разделения. Библ. 24 назв. М. Гусев

11816. Атомная энергия и ископаемое горючее. Далзелл, Перри (Impact of atomic energy of fossil fuels. Dalzell R. C., Perry Harry. Paper Amer. Soc. Mech. Engrs., 1956, № FU-7,20 pp.) (англ.)

Рассмотрены вероятные потребности США в 1975 г. в различных видах ископаемого горючего и перспективы замены последнего в результате использования ядерной энергии. Последнее наиболее перспективно в произ-ве электроэнергии, для технологич. и бытового обогрева и на транспорте (прежде всего для танкеров и других больших грузовых судов, для подлодок, в военной авиации). На основании экономич. оценки авторы делают вывод, что при существующих условиях получение энергии на ядерных установках не может быть дешевле, чем на обычных электростанциях, и что использование ядерной энергии в 1975 г. не может отразиться на угольной пром-сти. В. Левин

11817. Ядерное топливо. Часть 1, 2. Хасигути (原子核燃料. 1,2. 橋口隆吉), 金屬, Киндзоку, Metals, 1956, **26**, № 9, 712—715; № 10, 793—796 (японск.)

11818. Химические проблемы в ядерной энергетике. 2. Проблемы материалов для реакторов. Мартин (Chemical aspects of nuclear power. 2. Reactor material problems. Martin F. S.), Atomics, 1957, **8**, № 5, 168—173 (англ.)

Обзор. Хим. поведение и, в частности, коррозионное действие различных видов ядерного горючего: керамич. топлива для неметаллич. гетерог. систем и гомог. топлива в жидкометаллич. и водн. системах, водн. суспензиях. Хим. поведение охладителей и замедлителей: легкой и тяжелой воды, жидкометаллич. охладителей и газовых охладителей. Р-ции металлов (Al и Zr), используемых для изготовления оболочек урановых блоков. Библ. 16 назв. См. часть I РЖХим, 1957, 77521.
Л. Херсонская

11819. Влияние коэффициента воспроизводства урана на стоимость электрической энергии, вырабатываемой в ядерных реакторах. Паскуччи (Importanza del ciclo dell'uranio nel costo dell'energia elettrica prodotta con i reattori nucleari. Pascucci Lodovico), Ingegneria ferroviaria, 1957, **12**, № 1, 33—36 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Проведен анализ факторов, влияющих на стоимость ядерного горючего для атомных электростанций: скорость сгорания U в реакторе, стоимость исходного U, зависящая от степени его обогащения, кол-во Pu, образующегося в качестве вторичного горючего при сгорании U^{238}, возможность применения отработанных U и Pu и, наконец, кол-во энергии, образующейся в реакторе во время каждого цикла. Даны рекомендации по выбору схемы питания реактора. В. Левинсон

11820. Вопросы теплопередачи и экономики при проектировании топливных элементов для ядерных реакторов. Колман (Heat transfer economics as related to design of nuclear fuel elements. Kallman Donald), Chem. Engng Progr., 1957, **53**, № 6, 289—292 (англ.)

Дана ориентировочная оценка экономичности использования топливных элементов в энергетич. ядерных реакторах, основанная на следующих предположениях: 1) плотность UO_2 равна 9,8 ± 1 *г/см*³; 2) активная масса заключена в цилиндрич. оболочку из нержавеющей стали, толщина стенки которой составляет 0,05 наружного диаметра (±30%); 3) соотношение объемов твердого в-ва и жидкости в реакторе равно 1 (±25%); 4) соотношение высоты рабочей зоны реактора и ее диаметра равно 1 (±20%); 5) начальное обогащение UO_2 составляет 2,5%; 6) стоимость UO_2 оценивается в 300 долларов за 1 *кг* (±40%); 7) продолжительность работы установки составляет 7000 час. в год (±20%). Расчеты проведены для энергетич. реактора мощностью 250 000 *квт*. При некоторых усовершенствованиях в технологии произ-ва топливных элементов следует ожидать, что стоимость их использования составит ~20 центов на 1×10^6 *ккал*. Ю. Петровский

11821. Урановая промышленность Франции. Мойал (The uranium industry in France. Moyal Maurice), Canad. Mining J., 1957, **78**, № 3, 76—79 (англ.)

Описаны основные месторождения урана, принадлежащие Франции, и французские методы получения

металлич. урана. Рудные концентраты переводят в уранат Na, затем в $UO_2(NO_3)_2$. Последний очищают противоточной экстракцией трибутилфосфатом в двух колоннах высотой по ~4,5 *м*. U осаждают в виде UO_4, переводят в UO_3 прокаливанием при 400° и в UO_2 действием NH_3 (газ) на UO_3. UO_2 брикетируют и действием HF превращают в UF_4, из которого восстановлением Ca-стружками получают металлич. U. Продукт содержит 99,999% U. В. Левин

11822. **Возможность получения урана из каменного угля. Кавана** (石炭からウランがとれる,川名善男). 原子力工業, Гэнсирёку когё, Nucl. Engng, 1957, 3, № 5, 46—47 (японск.)

11823. **Размол [урановой руды]. Фентон, Мак-Кей** (Milling. Fenton W. J., MacKay S. A.), West Miner and Oil Rev., 1957, 30, № 4, 95—98 (англ.)

Канадский з-д Дино имеет производительность по размолотой урановой руде 1000 *т* в день и работает по обычной схеме, включающей размол руды, сернокислотное выщелачивание, фильтрацию, ионообменное концентрирование U, осаждение гидроокиси U суспензией MgO, фильтрацию осадка и сушку. Характерной особенностью установки является применение для размола руды гальки вместо стальных шаров, а также — на стадии выщелачивания — замена стандартных агитаторов выщелачивателями Пачука. Детально описаны оборудование и технологич. режим процесса. Л. Херсонская

11824. **Опыты по концентрированию Уитватерсандских золото-урановых руд с целью извлечения урана. Левин** (Concentration tests on the gold uranium ores of the Witwatersrand for the recovery of uranium. Levin J.), J. S. Afric. Inst. Mining and Metallurgy, 1956, 57, № 4, 209—254 (англ.)

20—30% U может быть выделено из большей части руд (Р) флотацией (Ф) тухолита с пенообразователем. Последующая Ф с ксантогенатом, обеспечивающая полное выделение тухолита и частичное — уранинита, повышает извлечение U. Предварительное цианирование отрицательно влияет на процесс обогащения. Дополнительное обогащение бедных концентратов может быть достигнуто применением аэрофлотов или сульфонатов. Максим. извлечение U 70—80% во фракцию, составляющую 20% от исходной Р, достигается при Ф с олеиновой к-той. Здесь также неблагоприятно сказывается на процессе предварительное цианирование Р и ее размол в стальном оборудовании. Около 10% U может быть извлечено гравитационным концентрированием; извлечение, однако, снижается вследствие применяемого на рудниках тонкого размола Р в замкнутом цикле. Исследование прочих методов концентрирования, включая другие способы Ф, дало отрицательные результаты. Л. Херсонская

11825. **Разработка метода кислотного выщелачивания для извлечения урана из цианидных хвостов [руд] Рэнда. Лаксен, Атмор** (The development of the acid leaching process for the extraction and recovery of uranium from Rand cyanide residues. Laxen P. A., Atmore M. G.), J. S. Afric. Inst. Mining and Metallurgy, 1957, 57, № 6, 359—375 (англ.)

Описана история разработки процесса кислотного выщелачивания U из хвостов после извлечения золота из южноафриканских золото-урановых руд. В окончательный вариант процесса включено выщелачивание H_2SO_4 с добавкой MnO_2. Дальнейшая переработка U-р-ров производится ионообменным способом. В. Левин

11826. **Очистка и концентрирование урана с использованием анионообменных смол. Симидзу, Сато** (陰イオン交換樹脂によるウランの精製濃縮について．清水博，佐藤章)，工業化學雑誌，Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 2, 261 (японск.)

11827. **Получение тетрафторида урана в псевдоожиженном слое. Левиц, Петкус, Кац, Джонк** (A fluidized bed process for the production of uranium tetrafluoride. Levitz N. M., Petkus E. J., Katz H. M., Jonke A. A.), Chem. Engng Progr., 1957, 53, № 4, 199—202 (англ.)

Описаны опыты (на лабор. установке) по превращению в псевдоожиженном слое UO_3 в UO_2 и последней в UF_4. Аппарат представляет собой трубу диам. ~75 *мм* из монель-металла или Ni, разделенную на три секции горизонтальными перфорированными перегородками (отверстия диам. ~1,6 *мм*). Порошкообразное в-во движется сверху вниз, пересыпаясь со ступени на ступень по трубкам диам. ~22 *мм*. Высота секций ~250 *мм*. «Ожижение» производится продувкой снизу вверх смеси N_2 и H_2 (или HF) со скоростью ~9—18 *см/сек*. При периодич. опытах оптимальная т-ра восстановления UO_3 до UO_2 575°; степень фторирования ~98% при 450—575°. При непрерывном процессе при 575° и времени контакта 5 час. восстановление UO_3 проходило на 93%. Ведение процесса с несколькими ступенями в аппарате дает лучшие результаты, особенно при наличии в реакторе температурного градиента (400° вверху; и 600° внизу). В. Левин

11828. **Извлечение фосфорной кислоты в сернокислотном процессе выщелачивания монацитного песка. Масэ** (モナズ砂の硫酸處理法におけるリン酸の回收．間瀬判蔵)，工業化學雑誌， Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr., Chem. Sec., 1956, 59, № 12, 1388—1391 (японск.)

11829. **Охлаждаемый водородом UH_3 в качестве размножающей системы. Сильвестри** (Hydrogen cooled UH_3 multiplying systems. Silvestri M.), Energia nucleare, 1956, 3, № 6, 471—474 (англ.)

Произведен расчет размножающей системы из UH_3 и H_2 (водород — замедлитель и охлаждающее средство). Система становится крит. ($K_\infty = 1,0$) при содержании 1,1% U^{235} в U. Гомог. реактор на UH_3/H_2 (размеры цилиндрич. активной зоны: диам. 52 *см*, высота 160 *см*), содержащий 411 *кг* U^{235} (обогащение 7%), должен отдавать 230 000 *квт* при к.п.д. 33%. В. Левин

11830. **Продукты, образующиеся при облучении урана. Литлчайлд** (Products resulting from the irradiation of uranium. Littlechild J. E.), J. Roy. Inst. Chem., 1957, 81, June, 433—445 (англ.)

Краткое описание хим. процессов, связанных с переработкой горючего ядерных реакторов: очистки от продуктов деления, выделения и очистки Pu, переработки истощенного U, удаления радиоактивных отходов, высокотемпературных методов хим. переработки, хим. очистки в гомог. реакторе. В. Левин

11831. **Удаление гафния — ключ к производству циркония для атомных реакторов. Развитие метода A.E.C. Сонэ, Хори** (原子炉用ジルコニウム製造の鍵„ハフニウム除去". AEC法の發展について．園欣彌，堀一彦)，化學と工業， Кагаку то когё, Chem. and Chem. Ind., 1957, 10, № 4, 159—165 (японск.)

11832. **Твердые гидриды металлов как замедлители для ядерных реакторов. Мак-Каллох, Копелман** (Solid metal hydrides as reactor moderators. McCullough H. M., Kopelman B.), Nucleonics, 1956, 14, № 11, 146—153 (англ.)

Обзор физ.-хим. свойств гидридов (Г) щел. и щел.-зем. металлов (ионных Г) и Г металлов переходных групп с точки зрения возможности их применения в качестве замедлителей для ядерных реакторов. Большинство Г металлов переходных групп может быть легко получено и обладает достаточной устойчивостью при высоких (вплоть до 1250°) т-рах. Значительный интерес представляют Г Ce, Zr и Ca, обладающие очень низким поперечником захвата нейтронов. С другой стороны, Г металлов (Hf, Ta, Nd) с большим попереч-

ником захвата могут быть использованы как защитный материал при конструировании реакторов. Библ. 20 назв. Л. Херсонская

11833. Способ производства тяжелой воды. Мацумото, Тамура (重水の工業的製法について. 松本政吉, 田村寛), ケミカル. エンジニヤリング, Кэмикару эндзиниярингу, Chem. Engng, 1956, 1, № 1, 8—14 (японск.)

11834. Производство импрегнированного графита. Комэ, Тавара (不滲透黒鉛製品. 米重一正, 依正實). 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1957, 21, № 2, 114—118 (японск.)

11835. Использование побочных продуктов атомных электростанций. Асада (原子力發電の派生工業. 淺田常三郎), ダイヤモンド, Дайямондо, Econ. J. «Diamond», 1955, 43, № 51, 51—53 (японск.)

11836. Обработка радиоактивных отходов. Отоари (放射性廢棄物の處理について. 香在淸暉), 化學, Кагаку, Chemistry (Japan), 1957, 12, № 4, 64—70 (японск.)

Обзор. Библ. 24 назв.

11837. Лабораторный контроль на урановых, кислотных и флотационных заводах. Ричардс (Laboratory control of the uranium, acid and flotation plants at the Virginia O.F.S. Gold Mining Company Limited. Richards L. B.), J. S. Afric Inst. Mining and Metallurgy, 1957, 57, № 8, 544—564 (англ.)

Обзор. Устройство лабор. помещений, оборудование лабораторий и техника безопасности. Методика отбора и разделки образцов, организация лабор. работы и формы документации. Этапы аналитич. контроля (К) на произ-ве: участки репульпирования, выщелачивания, фильтрации; ионообменная секция; аналитич. К смолы; участки осаждения и К готового продукта уранового з-да; К на участках регенерации Mn, размола реагентов, сернокислотной установки, флотационных секций. Методика анализов, их точность. Статистич. К — контрольные карты и результаты качеств. статистич. К. Перспективы исследовательских работ. Л. Херсонская

11838 П. Производство UCl_4. Рейнолдс, Пиккеринг (Production of UCl_4. Reynolds Myron B., Pickering Harold L.) [The United States of America as repressented by the United States Atomic Energy Commission]. Пат. США 2733123, 31.01.56

Смесь паров C_2H_5OH с инертным разбавителем, в частности N_2, получаемая при пропускании N_2 через нагретую до 65—75° спирт. ванну, подается в реактор (Р), куда загружается UO_3. Р, представляющий вращающуюся печь из нержавеющей стали, предварительно нагревают до 150°—300°. Подача азотно-спиртовой смеси производится со скоростью, достаточной для подъема и поддержания т-ры в пределах 200—425° (290—350°). Образующаяся при восстановлении UO_3 активная форма UO_2 характеризуется способностью легко окисляться на воздухе при атмосферном давлении и быстро хлорироваться при повышенных т-рах. По окончании восстановления Р продувают чистым N_2, а затем в него вводят хлорирующий агент, в частности CCl_4, со скоростью, обеспечивающей поддержание т-ры в пределах 250—500° (390—420°). Извлечение U в образующийся при хлорировании UCl_4 99%. При загрузке ~1420 *г* UO_3 оптимально расходуется ~150—200 *мл* C_2H_5OH и 800 *мл* CCl_4; скорость подачи смеси 5—7,5 *см*³/*сек*. Л. Херсонская

11839 П. Способ получения пентахлорида урана. Уэбб, Кайл (Process for producing uranium Pentachloride. Webb Albert D., Kyle Hugh P.) [United States Atomic Energy Commission]. Пат. США, 2743158, 24.04.56

Измельченный UCl_4 97%-ной (предпочтительно 100%-ной) чистоты подается в нагретую до 500—600° (520—550°) реакционную камеру (РК), через которую пропускается ток Cl_2. Р-ция идет при непрерывном перемешивании нагреваемого UCl_4. Образующийся UCl_5 уносится в газообразном состоянии потоком Cl_2 в холодную часть РК, где происходит конденсация. Сконденсировавшийся UCl_5 собирается в приемнике. Cl_2 поступает дальше в горизонтальный трубчатый сепаратор, где отделяются унесенные им мелкие частички UCl_5. Очищ. Cl_2 вновь подается в РК. Очистка выходящего из приемника Cl_2 может также осуществляться пропусканием его через скруббер, орошаемый CCl_4, или же — электростатич. способом. Описанный непрерывный процесс получения UCl_5 экономичен и обеспечивает высокий выход продукта более чем 99%-ной чистоты. Л. Херсонская

11840 П. Горизонтальный аппарат для сублимации [хлорида урана]. Хеккер (Horizontal sublimation apparatus. Hecker John C.) [United States Atomic Energy Commission] Пат. США, 2743169, 24.04.56

Предлагается усовершенствованная конструкция горизонтального аппарата (А) для сублимации в вакууме. Конструкция А позволяет сублимировать и очищать гигроскопичные материалы, в частности кристаллич. хлорид U высокой чистоты. А представляет собой смонтированную на станине горизонтальную продолговатую трубчатую камеру. Камера по длине разделяется на связанные друг с другом зоны (З) нагрева (испарения) и конденсации (К). В З нагрева находится перемещающийся контейнер с загрузкой испаряемого летучего в-ва. Часть этой З расположена внутри подвижного нагревателя, охватывающего камеру. Внутри З К смонтирован двигающийся горизонтально скребок, проходящий через стенку камеры и управляемый снаружи вручную. С помощью скребка производится удаление конденсата из З К в приемник, который расположен под З К и присоединен к ней с помощью трубки. Эта трубка связана с устройством для эвакуации системы. А снабжен примыкающим к З К приспособлением для регулирования т-ры. Установка обладает высокой производительностью и может быть выполнена в крупном масштабе. Л. Херсонская

11841 П. Метод и аппарат для получения металла урана. Дердж, Моне (Method of preparing metal and apparatus therefor. Derge Gerhard, Monet Gilbert P.) [United States of America as represented by the United States Atomic Energy Commission] Пат. США, 2743173, 24.04.56

Предложен способ получения спектрально чистого компактного металла с атомным номером порядка 92, в частности U, из металла обычной чистоты. Процесс ведут в герметически закрытой реакционной камере (РК), представляющей собой трубку из нержавеющей стали или фарфора, снабженную устройством для нагрева отдельных ее участков до различной т-ры. Один из концов РК соединен с вакуумной системой; в другой конец подают реакционную смесь. Изнутри РК футеруют жароупорным инертным материалом, в частности $CaBeO_2$. Рекомендуемый состав для футеровки: 1 ч. $CaBeO_2$ и 4—5 ч. размолотой до ~200 меш. BeO. Возможно также применение других огнеупоров: Al_2O_3, ThO_2, ZrO_2 и пр. Газовую смесь H_2 и парообразного J_2 при давл. 10^{-3} *мм* рт. ст. непрерывно пропускают над загрязненным примесями металлич. U, находящимся в низкотемпературной зоне РК. Образующийся здесь при т-ре ~1000° йодид сублимируется по мере его образования и попадает в высокотемпературную зону, где он разлагается при ~1500° (в частности, при 1470°). Чистый металл осаждается на футеровке. Л. Херсонская

11842 П. Извлечение урана из металлических отходов. Спиглер (Recovery of uranium from waste metal products. Spiegler Louis) [The United States of America as represented by the United States Atomic Energy Commission]. Пат. США, 2733125, 31.01.56

Предложен способ извлечения U из получаемых при восстановлении отходов, загрязненных окислами, фторидами, хлоридами U и металлом-восстановителем. Обрабатываемый материал обжигают на воздухе при 300÷1000°, переводя металлич. U в U_3O_8 или смесь U_3O_8 с UO_2. Введение в шихту небольшого кол-ва окиси Fe обеспечивает при обжиге удаление хлоридов. Полученные окислы смешивают с известью (И); эту смесь вновь обжигают на воздухе при 600—1000°. U окисляется до 6-валентного состояния и образует $CaUO_4$ (в случае избытка И) или — при недостатке И — высшие уранаты $CaO \cdot xUO_3$ ($x = 3$; 4; 6). Обожженный продукт смешивают с водн. р-ром H_2SO_4 любой конц-ии (предпочтительно 5—50%-ной). К-ту берут из расчета 1 группа SO_4^{2-} на каждый атом Ca и U. Кол-во добавляемой воды должно обеспечивать растворение образующегося UO_2SO_4. Для окисления небольшой части (до 5%) неокислившегося U р-р UO_2SO_4 обрабатывают окисляющим агентом (воздух, H_2O_2, $KMnO_4$, хромат, нитрат). Предпочтительна аэрация р-ра с последующим доокислением H_2O_2. Затем pH р-ра доводят до ~2—4 и чистый р-р UO_2SO_4 отделяют от осадка $CaSO_4$ фильтрацией или декантацией. Л. Херсонская

11843 П. Извлечение урана в присутствии железа. Баллард (Process for the recovery of U in the presence of iron. Ballard Albert E.) [The United States of America as represented by the United States Atomic Energy Commission]. Пат. США, 2733128, 31.01.56

Предложен способ извлечения U из нитратных промывных вод, загрязненных Cr, Ni, Cu и значительными кол-вами Fe. Р-р, содержащий обычно от 5 до 1200 *мг/л* U, концентрируют до содержания U 1—8% (3—4%). Затем в р-р вводят ионы SO_4^{2-} и, регулируя аммиаком pH в пределах 3,0—3,8 (3,5), осаждают основную массу Fe в виде легко фильтрующегося основного сульфата (I). Из фильтрата, полученного после отделения I и содержащего ~95—99% исходного кол-ва U, осаждают при pH ~2 H_2O_2 практически чистую $UO_4 \cdot 12H_2O$ (II). Осадок (О) I растворяют в HCl (к-та), добавляя сюда же фильтрат, отделяемый от О II. Из солянокислого р-ра осаждают при помощи NH_4OH, $(NH_4)_2U_2O_7$ вместе с гидроокисями Fe, Ni, Co и Cr. Этот О растворяют в H_2SO_4, и из р-ра электролизом на ртутном катоде выделяют Fe, Ni, Co и Cr. Очищ. от примесей и содержащий U сернокислый р-р возвращают на стадию осаждения II. Способ обеспечивает выделение U без заметных потерь. Л. Херсонская

ЭЛЕМЕНТЫ. ОКИСЛЫ. МИНЕРАЛЬНЫЕ КИСЛОТЫ, ОСНОВАНИЯ, СОЛИ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

Серная кислота, сера и ее соединения

11844. Добыча серы из залежей. Рейн, Крафт, Хокинс (The reservoir mechanism of sulfur recovery. Rayne John R., Craft B. C., Hawkins Murray F., Jr), J. Petrol. Technol., 1956, 8, № 11, 246—251 (англ.)

Описано получение S способом Фраша, по которому добывают ~40% всей мировой добычи S и ~80% добычи S в США. Изучен механизм процесса на спец. моделях, где сера заменена $C_6H_4Cl_2$, так как последний обладает более низкой точкой плавления, а высокий вес облегчает вытекание продукта. Библ. 37 назв. Ю. К.

11845. Современные методы очистки серы в Японии. Синохара, Такасака (本邦硫黄精錬法の現況，篠原平馬，高坂彬夫），化學工業， Кагаку когё, Chem. Ind. (Japan), 1956, 7, № 4, 35—39 (японск.)

11846. Печь системы «Dorrco» для обжига сульфидных руд в псевдоожиженном слое. Харада （ドルコ式流動焙焼炉について，原田謙三）. 化學工業，Кагаку когё, Chem. Ind., 1956, 7, № 2, 47—50 (японск.)

11847. Производство серной кислоты по способу Кашкарова. （カハカロフ式硫酸製造法）， 硫酸， Рюсан, J. Sulphuric Acid. Assoc. Japan., 1957, 10, № 4, 13—18 (японск.)

11848. К вопросу об окислах азота в серной кислоте, получаемой методом мокрого катализа. Сергеев А. П., Кокс и химия, 1957, № 7, 41—43

При мокром катализе окислы N образуются из HCN, удаляемого вместе с H_2S при очистке коксового газа и выделяемого затем при регенерации поглотительного р-ра. Расчет показывает, что при 780—1100° 35—45% всего HCN сгорает до NO. На установке, производительностью 12 *м³/час* сероводородного газа (содержание HCN — 3 об.%), состоящей из печи с регулируемым охлаждением, смесителя (для получения смеси газов, необходимой для конверсии SO_2 в CO_3), контактного трехслойного аппарата с 2 промежуточными теплообменниками и поверхностного конденсатора для к-ты, установлен следующий режим сжигания H_2S: т-ра 760—800°; содержание SO_2 в полученном газе 12,5—11%. Для этого горение должно происходить при теоретич. кол-ве воздуха или небольшом его недостатке; при дальнейшем уменьшении кол-ва воздуха появляются окислы N в кол-ве 0,01—0,06%. Эти процессы можно осуществить только в охлаждаемой топке, так как т-ра адиабатич. процесса 1735—1850°. В настоящее время на Макеевском коксохим. з-де работает установка, перерабатывающая весь H_2S с получением H_2SO_4, не содержащей окислов N. Г. Рабинович

См. также: З-д по получению H_2SO_4 в Англии 12086

Азотная промышленность

11849. Химическое равновесие реакции синтеза аммиака при высоких температурах и сверхвысоких давлениях. Уинчестер, Додж (The chemical equilibrium of the ammonia synthesis reaction at high temperatures and extreme pressures. Winchester Leonard J., Dodge Barnett F.), A. I. Ch. E. Journal, 1956, 2, № 4, 431—436 (англ.)

Приведено описание аппаратуры и статич. метода определения равновесия (достигаемого с обеих сторон) р-ции синтеза NH_3 при 400—450°, 1000—3500 *ат* и стехиометрич. соотношении компонентов. Результаты даны в виде % NH_3 в смеси газов (> 97% при 3500 *ат*) и констант равновесия. Рассмотрены причины возможных ошибок. Сравнение значений % NH_3, найденных экспериментально, с вычисленными 5 различными методами дает лучшие совпадения при применении ур-ния Gillespie L. J., Beattie J. A., (Phys. Rev., 1930, 36, 743) и метода Joffe J. (Industr. Engng Chem., 1948, 40, 1738) для расчета фугитивности газа в смеси. Библ. 22 назв. Г. Рабинович

11850. Современные химические установки, работающие под высокими давлениями, и материалы, применяемые для этого оборудования (на примере заводов синтеза аммиака компании Теннесси Вэлли Асорити). Хатано （最近の高壓化學裝置とその材料.

(T. V. A.アンモニアプラントを中心に). 幡野佐一), 化學工業, Кагаку когё, Chem. Ind. (Tokyo), 1955, 6, № 10, 924—928 (японск.)

11851. Висконсинский процесс для улавливания разбавленных окислов азота. Эрменц (Wisconsin process system for recovery of dilute oxides of nitrogen. Ermenc E. D.), Chem. Engng Progr., 1956, 52, № 11, 488—492 (англ.)

Приведены: схема, описание оборудования и его изменений во время пуска, а также расходные коэф. на 1 *т* HNO_3 установки на з-де в Санфлоуэре (около г. Лоренса, шт. Канзас, США). Газ из печи для термич. фиксации атмосферного N_2 (РЖХим, 1957, 34898) нагревается от 232 до 315° в подогревателе за счет сжигания природного газа или нефти, проходит регенерационную секцию (трубчатый теплообменник) адсорбера NO_2, где происходит десорбция NO_2 из силикагеля (СГ), а затем регенерационную секцию (тарельчатую) сушильной башни, где извлекает воду из движущегося вниз СГ. Эта вода конденсируется из газа в холодильнике ребристого типа. Конденсат (18—20%-ная HNO_3) подается насосом на орошение кислотной башни, а охлажд. с 205 до 7° газ проходит адсорбционную секцию (тарельчатую) сушильной башни, где остаток воды поглощается СГ. Осушенный (до содержания водяного пара, соответствующего точке росы —51°) газ проходит фильтр для улавливания пыли СГ, а затем предварительный холодильник и окислитель с неподвижным катализатором СГ, где NO окисляется в NO_2; для каталитич. окисления необходима низкая т-ра. Газ, содержащий NO_2 и нагретый при р-ции окисления, охлаждается в последующем холодильнике до —12° и поступает в адсорбционную (тарельчатую) секцию адсорбера, где NO_2 поглощается СГ; сухой, не содержащий окислов N, газ выбрасывается в атмосферу, а СГ с т-рой —7° поступает для десорбции NO_2 в регенерационную секцию адсорбера, где нагревается до 200° и продувается воздухом для окончательного удаления NO_2. Подача СГ производится с помощью эрлифтов. Полученный при десорбции газ с содержанием >50% NO_2 поступает в кислотную башню (тарельчатую со змеевиковыми холодильниками), куда подается воздух для окисления NO и отдувки окислов N из получаемой 60%-ной HNO_3. Выход при адсорбции достигал 98%. Процесс не экономичен для произ-ва HNO_3 в США, но может быть применен для произ-ва N_2O_4 или для улавливания окислов N из разб. хвостовых газов. Г. Рабинович

11852. Кинетика абсорбции NO растворами $FeSO_4$ в механических абсорберах с большим числом оборотов. Ганз С. Н., Мамон Л. И. Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 4, 553—561

Исследован процесс поглощения NO (малых конц-ий) р-ром $FeSO_4$ в горизонтальном абсорбере с вращающимся валом, на который насажены 4 диска с лопастями. Скорость абсорбции NO зависит от его парц. давления в газе и от гидродинамич. режима в абсорбере. Опытные данные в определенном интервале условий выражаются ур-нием $G/\tau v_a = 276 \cdot v_g^{0,82} \cdot \Delta P_{ср}$, где G — кол-во поглощенного газа в *кг*; v_a — объем абсорбера в *м*³; τ — продолжительность поглощения в часах; v_g — окружная скорость дисков в *м/сек*. $\Delta P_{ср} = [(P'_г - P''_ж) - (P''_г - P'_ж)]/2{,}3 \lg [(P'_г - P''_ж)/(P''_г - P'_ж)]$, где $P'_г$ и $P'_ж$ — начальные давления NO в газе и над жидкостью; $P''_г$ и $P''_ж$ — давления NO в газе и над жидкостью при выходе из абсорбера. Зависимость скорости абсорбции от объемной скорости газа в абсорбере выражается ур-нием $K_w = A \cdot w^{0,86}$, где K_w — коэф. абсорбции в *кг/м³ час. атм*; w — объемная скорость газа в *м³/м³. час*; A зависит от v_g. Изменение конц-ии $FeSO_4$ от 3,4 до 25,2% не влияет на скорость абсорбции. С достаточно большой полнотой NO поглощается р-ром $FeSO_4$ при скоростях 500 ÷ 900 *м³/м³ час* даже при весьма малых конц-иях NO. В. Лев[illegible]

11853. Процесс Хемико для производства азотной кислоты.— (Chemico nitric acid process.—), Petrol. Process., 1957, 12, № 3, 117—119 (англ.)

Приведены схема, описание и расходные коэф. процесса Chemical Construction Corp., применяемого в США и др. странах. Смесь воздуха (80% всего кол-ва), сжатого до 8 *ат* и при 232°, и нагретого NH_3 (10,5% в смеси) поступает на Pt-Rh (90 : 10) — катализатор. Нитрозные газы (900°) проходят нагреватель хвостовых газов (ХГ), котел-утилизатор, фильтр для улавливания катализатора, предварительный подогреватель ХГ, холодильник-конденсатор и с т-рой 49—60° поступают в абсорбционную колонну, где получается 60—62%-ная HNO_3; в низ колонны подается остальной воздух. ХГ (96% N_2) нагреваются в подогревателе и нагревателе до ~482°; их можно нагреть дополнительно до 677° при каталитич. сжигании природного газа, H_2 и т. п. в спец. камере, причем остаточные окислы N разлагаются. Горячие ХГ проходят турбину расширения, находящуюся на одном валу с воздушным турбокомпрессором и паровой турбиной (или электродвигателем), а затем особый котел-утилизатор. Для получения большего кол-ва водяного пара ХГ после камеры сжигания можно пропускать сначала через котел-утилизатор, а затем через турбину расширения. Г. Рабинович

См. также: Получение газа для произ-ва синтетического аммиака 12522

Содовая промышленность

11854. Содовая промышленность Японии в послевоенные годы. Уэмура (戦後のソーダ工業. 植村四郎) 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 9, 1007—100[illegible] (японск.)

11855. Пути повышения степени использования сырья в производстве кальцинированной соды по аммиачному способу. Михайлов Ф. К., Хим. пром-сть, 1956, № 7, 391—393

Рассматриваются вопросы: уменьшение кол-ва мелочи при добыче карбонатного сырья и использование ее в содовом и других произ-вах; повышение степени утилизации Na; произ-во побочных продуктов ($CaCl_2$, NH_4Cl, $BaCl_2$). Г. Рабинович

11856 П. Производство гранулированной каустической соды. Джослин (Manufacture of caustic soda granules. Joscelyne Francis M.) [Imperial Chemical Ind. Ltd.]. Канадск. пат. 514875, 19.07.55

Для произ-ва NaOH в форме гранул, содержащих <0,5 вес.% H_2O, водн. р-р (80—95%) NaOH разбрызгивают при 200—300° в суживающуюся книзу зону, через которую в противотоке движется вверх инертный газ; при этом скорость газа на дне зоны выше, чем в верхней части. Капли р-ра превращаются в гранулы твердого NaOH, которые собираются в виде кипящего слоя на дне зоны, где поддерживаются током газа во взвешенном состоянии. Отсюда гранулы NaOH отбирают в качестве готового продукта. В. Шацкий

11857 П. Метод удаления железа из растворов каустической соды. Смит (Method of removing iron from caustic soda solutions. Smith William N.) [The Dow Chemical Co.]. Канадск. пат. 523950, 17.04.[illegible]

Для удаления примеси Fe из р-ров NaOH (40—70 вес.%) прокаливают осажденную $Mg(OH)_2$ (напр. из морской воды) при 950—1150°, пока насыпной вес

прокаленного продукта (содержащего $\geqslant$ 88% MgO), проходящего через сито № 100, не станет $\geqslant$ 1,122 *г/см³*. Затем измельчают MgO, чтобы продукт проходил через сито № 200, и смешивают MgO с р-ром NaOH в отношении 1,12—5,6 *кг* на 1 *т* NaOH в р-ре. Перемешивают в течение $\geqslant$ 10 мин., поддерживая т-ру в пределах 105—130°, и затем фильтруют смесь при 105° через пористый угольный фильтр (диам. пор 0,0076—0,0203 *мм*). В. Шацкий

11858 П. Способ и устройство для кальцинирования бикарбоната. Кле (Verfahren und Vorrichtung zum Calcinieren von Bicarbonat. Klee Johannes) [Chemiebau Dr. A. Zieren G. m. b. H.] Пат. ФРГ 948502, 6.09.56

Бикарбонат в аммиачно-содовом процессе кальцинируют в обогреваемом паром вращающемся барабане. Кальцинированный продукт посредством трубы и шнека, расположенных внутри барабана, возвращается к передней торцевой стороне барабана (где производится загрузка сырого материала) и там выгружается. Часть сухого и частично кальцинированного продукта спец. приспособлением захватывается и направляется в место загрузки, где смешивается с сырым бикарбонатом для предупреждения его спекания. Р. Франкфурт

11859 П. Способ получения безводных карбонатов щелочных металлов в зернистой форме. Вигаш (Verfahren zur Herstellung von wasserfreien Alkalicarbonaten in grießiger Form. Wygasch Ewald) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ, 954414, 20.12.56

Карбонаты щел. металлов получают карбонизацией р-ров соответствующих щелочей. С помощью дымовых газов, содержащих CO_2, создают псевдоожиженный слой гранулированного карбоната щел. металла. В этот слой непрерывно или периодически вдувают или впрыскивают р-р щелочи, также — непрерывно или периодически — отбирают готовый продукт. Применяется р-р щелочи 50%-ной и более высокой конц-ии. При прочих равных условиях для карбонизации р-ра NaOH процесс ведут при 300 ÷ 450°, а для р-ра KOH — 250 ÷ 400°. Л. Херсонская

См. также: Действие соды на глину 11941

Остальные элементы, окислы, минеральные кислоты, основания, соли

11860. **Щелочные металлы. Исино, Тамура** (アルカリ金属. 石野俊夫，田村英雄)，化學， Кагаку, Chemistry (Japan), 1957, 12, № 3, 8—11

Обзор за 1955 г. Библ. 27 назв. Н. Ширяева

11861. **Производство перекиси водорода. Имото** (過酸化水素の製造. 井本稔)，化學， Кагаку, Chemistry (Japan), 1957, 12, № 5, 32—33 (японск.)

11862. **Реорганизация производства поваренной соли в Японии после второй мировой войны. Суги** (戰後に於ける日本の製鹽業の改革. 杉二郎)，日本農藝化學會誌, Нихон ногэй кагаку кайси, J. Agric. Chem. Soc. Japan, 1956, 30, № 5, A61—A64 (японск.)

11863. **Изучение способов упаковки соли. Гигроскопичность и расплываемость поваренной соли. Часть I. Такэда** (鹽包装に關する研究. 第 1 報. 食鹽の吸濕性と潮解性. 武田文七)，日本鹽學會誌, Нихон сио гаккайси, Bull. Soc. Salt. Sci. Japan, 1955, 9, № 2, 33—38 (японск.)

11864. **Скорость восстановления сульфата натрия углем в зависимости от тонины помола. Никитин В. А., Купин Т. И.**, Тр. Ивановск. хим.-технол. ин-та, 1956, вып. 5, 85—89

Степень измельчения угля влияет на скорость восстановления Na_2SO_4, увеличивая ее при увеличении степени помола. При проведении процесса восстановления при т-ре 750° и среднем диаметре частиц ~ 0,04 *мм* степень восстановления сульфата достигла более 93% за 30 мин. Восстановление сульфата мелкодисперсным углем в брикетах при пониженных т-рах позволит снизить расход угля, повысить качество плава и снизить затраты на ремонт печей. Лучшие результаты получены при работе с каменным углем марки П-Ж. В. Борисова

11865. **Производство сернокислого аммония из гипса [и карбоната аммония]. Хори** (石膏法硫安製造法の工業化まで. 堀省一朗)，化學工學, Кагаку когё, Chem. Ind. (Japan), 1957, 8, № 1, 73—77 (японск.)

11866. **Модернизированные предприятия, производящие сернокислый и фосфорнокислый аммоний. Хитака** (硫燐安とその近代化したプラン ト. 日高政)，化學工業， Кагаку когё, Chem. Ind. (Japan), 1956, 7, № 6, 39—42 (японск.)

11867. **Интенсификация процесса получения медного купороса. Степин Б. Д., Гильденблат И. А., Гринштейн С. А.**, Хим. пром-сть, 1957, № 3, 175—176

Приведены схемы и сравнительные показатели работы непрерывно действующих реакционных «натравочных» башен (НБ) и периодич. эрлифтных установок (ЭУ). Рассматриваются преимущества НБ и указаны мероприятия для улучшения работы ЭУ. Г. Рабинович

11868. **Ионный обмен и процессы извлечения золота из растворов искусственными смолами. Даванков А. Б., Лауфер В. М.**, Ж. прикл. химии, 1956, 29, № 7, 1029—1035

Установлено, что анионообменная смола Н — О обладает высокой поглотительной способностью по отношению к комплексным анионам Au как из чистых р-ров золотосинеродистого К (I), так и из производственных отходов (сточные и промывные воды, получаемые в гальванич. процессах). С понижением значения pH в р-рах I с 7 до 3,5 динамич. емкость смолы в отношении Au увеличивается и достигает (в случае применения чистых р-ров умеренной конц-ии) 0,91 *мг-экв/г* или 18% Au (считая на металлич.) от веса сухой смолы. Предварительное насыщение смолы анионами минер. к-т в процессе сорбции Au имеет второстепенное значение. Наличие минер. и органич. примесей в производственных отходах Au несколько понижает динамич. емкость смолы по сравнению с чистыми р-рами. С увеличением высоты столба анионообменной смолы в колонке эффективность использования анионита (по отношению к Au) увеличивается. При извлечении Au из р-ра I, загрязненного посторонними электролитами, установлено более высокое содержание Au в нижних слоях смолы по сравнению с верхними. Разработанные способы извлечения Au из производственных отходов проверены и дали положитэльные результаты. В. Борисова

11869. **О получении гидроокиси магния из морской воды. Онодэра** (海水より水酸化マグネシウムの製造に就いて. 小野寺勇藏)，日本鹽學會誌, Нихон сио гаккайси, Bull. Soc. Salt Sci. Japan., 1956, 10, № 2, 32—41 (японск.)

11870. **Карбиды. Ким Тхэ Хва** (카 바 이 드. 김 태 화)，과학과생활, Квахак ка сэнхваль, 1956, № 12, 8—12 (кор.)

Применение карбидов в хим. пром-сти. Популярная статья. М. Гусев

11871. **Способы повышения степени чистоты вещества. Инуцука, Нагая** (純度の向上と物質の新しさ. 犬塚英夫，長谷文雄)，科學, Кагаку, 1957, 27, № 4, 193—197 (японск.)

Обзор. Описаны способы очистки и разделения индивидуальных в-в. Пример: очистка Ti восстановлением его из $TiCl_4$ под действием металлич. Mg при 800—900°; очистка Zr с получением промежуточного

продукта ZrJ_4 и термич. разложения его под действием катализаторов. М. Гусев

11872. **Получение германия из каменного угля. Инагаки** (石炭よりゲルマニウムの製造・稲垣勝), 化學工業, Кагаку когё, Chem. Ind. (Tokyo), 1955, 6, № 7, 628—632 (японск.)

11873. **Условия восстановления свинца из его соединений в водных средах водородом под давлением. Соболь С. И.**, Сб. научн. тр. Гос. н.-и. ин-т цветн. мет., 1957, № 13, 115—122

В качестве исходных Pb-содержащих материалов были испытаны PbO, $PbCO_3$ и $PbSO_4$ (марки х. ч.), а также природный галенит PbS; в качестве жидких сред — вода, водн. р-ры $CaCl_2$ и NaOH. Опыты проводились во вращающемся автоклаве емк. 0,8 *л*, число оборотов 60 в 1 мин. Тонкоизмельченные Pb-содержащие материалы, загружались в автоклав в кол-ве 30—50 *г*, начальное соотношение Т : Ж соответствовало 1 : 8—10. Воздух из парового пространства автоклава удаляли, продувая азотом. В опытах, проводившихся при 330—340° при общем давл. 150—175 *ат* (в том числе при парциальном давлении $H_2 \leqslant 30$ *ат*), за 10—15 мин. достигалось полное восстановление Pb, который выделялся в жидком состоянии и собирался на дне автоклава в плотный слиток. В качестве среды были взяты конц. (40—50%) р-ры NaOH. Н. Ширяева

11874. **Основы процесса экстракции растворителем для выделения чистого ниобия из руд или феррониобия. Флетчер, Моррис, Уэйн** (Outline of a solvent extraction process for the purification of niobium from ores or from ferroniobium. Fletcher J. M., Morris D. F. C., Wain A. G.), Bull. Instn Mining and Metallurgy, 1956, № 597, 487—498 (англ.)

Исследован процесс экстракции (Э) Nb трибутилфосфатом (I) из кислотных систем (С). Получены коэф. распределения (КР) в системах $HF—HNO_3—I$ и $HF—H_2SO_4—I$ для Nb и для сопутствующих ему в рудах металлов. Установлено, что КР для Nb во много раз превышают КР для Ti, Fe, Sn, Mn. В опытах использованы радиоактивные изотопы, в частности Nb^{95}, изотопы Ta, Mn и Sn. Проведенные лабор. исследования указывают на возможность использования обеих С в промышленных масштабах для извлечения чистого Nb. В С $HF—HNO_3—I$ КР для Nb растет с увеличением конц-ии HNO_3 вплоть до ~ 3 *М* и понижается при ее дальнейшем росте. Несмотря на относительно небольшую величину КР Nb в С HF $HNO_3—I$ (его максим. значение, при равных объемах органич. и неорганич. фаз, т-ре 18°, 6 н. HF и 3 н. HNO_3 равно 0,78) эта С может быть успешно использована в противоточной схеме. В С $HF—H_2SO_4—I$ КР непрерывно растет с повышением конц-ии H_2SO_4. Для 6 н. HF и H_2SO_4 КР = 80. Применительно к извлечению Nb из колумбита и феррониобия детально изучена С $HF—HNO_3—I$; определены также КР для реэкстракции Nb и Ta HF (к-та). В соответствии с данными экспериментов предложена технологич. схема непрерывного процесса. В 1-й колонне идет противоточная Э Nb и Ta I из водно-кислотной среды; колич. Э обеспечивается 6 теоретич. экстракционными ступенями. Во 2-м экстракторе Nb реэкстрагируют разб. HF, а затем в 3-м экстракторе выделяют Ta из органич. фазы. На основе предполагаемых затрат на оборудование и расхода I и к-т дана ориентировочная стоимость металла (Nb + Ta), равная 3000—5000 фунтам стерлингов за 1 *т*. Библ. 15 назв. Л. Херсонская

11875. **Рений. Получение, обработка и применение. Кёппель** (Rhenium-Herstellung, -Verarbeitung und -Einsatz. Koeppel Tonja), Chem. Rundschau, 1957, **10, № 15, 333—334 (нем.)**

Обзор. Способы получения Re, их историч. развитие. Технология переработки медных сульфидных руд, содержащих богатый Re молибденовый блеск. Хим., физ. и механич. свойства Re. Способы обработки металлич. Re. Области применения металла и его соединений. Л. Херсонская

11876. **Выделение никеля и цинка из смеси их солей. Часть II. Восстановление окиси никеля. Шарма, Бхатнагар, Банерджи** (Separation of nickel and zinc from a mixture of their salts. Part II. Reduction of nickel oxide. Sharma R. A., Bhatnagar P. P., Banerjee T.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, A16, № 6, 255—259 (англ.)

С целью получения данных для разделения Ni и Zn из смеси их окислов изучены оптимальные условия восстановления (В) NiO (I) углеродом (II). Опыты проводились с навесками I в 2 *г*. В велось в токе N_2 при скорости $^1/_3$ *л/мин*. Исследовано влияние на процесс В различных модификаций I и II, т-ры и кол-ва восстановителя. Наилучшие результаты получены при В свежеприготовленной I древесным углем. При 1100° за 15 мин. достигается полное В; при 900° за 45 мин. В проходит лишь на 95,4%. В зависимости от т-ры В подобраны оптимальные кол-ва восстановителя. Часть I см. РЖХим, 1957, 41662. Л. Херсонская

11877 П. **Стабилизированная перекись водорода** (Stabilized hydrogen peroxide and method of making same) [Food Machinery & Chemical Corp.]. Англ. 735831, 31.08.55

Стабильность нейтр. или кислых водн. (90- или 30%-ных) р-ров H_2O_2 при добавлении колл. Sn, взятого в кол-ве 2 *мг/л*, повышается по сравнению с р-ром H_2O_2, к которому добавлен стабилизатор Na-пирофосфат. Колл. Sn можно получить, создавая дугу между Sn-электродами в дистил. воде или (менее желательно) непосредственно в р-ре H_2O_2, подвергаемом стабилизации. Г. Рабинович

11878 П. **Стабильный раствор перекиси водорода** (Stabile Wasserstoffperoxydlösung) [Food Machinery and Chemical Corp.]. Пат. ФРГ 952438, 15.11.56

Водные р-ры H_2O_2 стабилизируют коллоидально диспергированным металлич. Zn. В р-р H_2O_2 вводят колл. р-р Zn в дистил. воде до конц-ии Zn $\geqslant 2$ *мг/л*. Для стабилизации содержащей примеси технич. H_2O_2, требуются повышенные (до 50 *мг/л*) кол-ва Zn. Колл. р-р Zn получают, зажигая дугу между Zn-электродами, опущенными в дистил. воду, и отделяя затем от р-ра крупные частицы Zn. Защитный коллоид можно создавать непосредственно в р-ре H_2O_2. Л. Херсонская

11879 П. **Усовершенствование способа получения борогидридов щелочных металлов** (Perfectionnements relatifs aux borohydrures de métaux alcalins) [Callery Chemical Co.]. Франц. пат. 1120200, 2.07.56

Гидрид щел. металла, тонкодиспергированный в инертной жидкости (ИЖ), нагревают до 250—265° (лучше до 350°). Рекомендуется применять стабильные ИЖ типа минер. масел с высокой точкой кипения. В суспензию, при перемешивании ее мешалкой (3000—6000 об/мин), вводят B-содержащий реагент, в частности BF_3. Можно также добавлять небольшие кол-ва катализатора — стеариновой к-ты. По окончании р-ции, которую проводят при повышенном давл. ($\sim$7—10 *ат*), реакционную смесь охлаждают, осадок отфильтровывают и промывают ИЖ, использованной для получения суспензии. Борогидрид экстрагируют из осадка жидким NH_3. Л. Херсонская

11880 П. **Способ получения стабильных боратов, содержащих перекись. Хаберниккель** (Verfahren zur Herstellung von stabilen, Peroxyd enthaltenden

Boraten. Habernickel Valentin) [Henkel & Cie G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 955051, 27.12.56

Предложен способ получения содержащих перекись стабильных боратов с мол. соотношением $B_2O_3 : Na_2O$ от 1 : 1,1 до 1 : 2 и содержанием активного кислорода > 15%. Смесь соответствующих кол-в H_3BO_3 и NaOH (либо других эквивалентных исходных материалов) при перемешивании растворяют в таком кол-ве р-ра H_2O_2, что на 1 моль Na_2O приходится 1,7—2,4 моля H_2O_2. Т-ра р-ра ⩽ 50° (30°). Полученный р-р быстро выпаривают, пропуская тонким слоем через нагретые до 100—130° вальцы. Л. Херсонская

11881 П. Аппарат для получения концентрированного раствора соли. Накано (濃厚鹹水製造装置. 中野友亂), Японск. пат. 8123, 10.11.55

Аппарат состоит из выпарной камеры (ВК), снабженной двумя питательными трубками, подающими морскую воду и рапу. Камера соединена с другой камерой, отбирающей пары H_2O. Обе камеры находятся под вакуумом — остаточное давл. 0,1 *мм* рт. ст. В ВК вводят 4 ч. морской воды и 1 ч. рапы крепостью 30° Bé (общий объем 10 *м³/ч*). Под влиянием вакуума в ВК происходит упаривание смеси, т-ра смеси понижается до —20° и в смеси образуются частички льда, которые отделяют в сепараторе. Получают 5 *м³* конц. р-ра соли. М. Гусев

11882 П. Усовершенствование процесса производства сульфата калия. Лафон (Perfectionnement à la fabrication du sulfate de potasse. Lafont Jacques) [Société d'Études Chimiques pour l'industrie et l'agriculture]. Франц. пат. 1111321, 24.02.56

Процесс получения K_2SO_4 из $CaSO_4$ и KCl проводят при пониженных т-рах (< 5°) в водн. р-ре NH_3, содержащем ⩽ 40 вес.% NH_3. Такой способ имеет ряд преимуществ перед известными способами, в которых применяются повышенные т-ра и давление: снижается кол-во NH_3, необходимое для превращения определенного кол-ва $CaSO_4$ в K_2SO_4, исключается стадия образования двойной соли, увеличивается выход по SO_4 до 98%. Процесс может быть оформлен как непрерывный по принципу противотока. В водн. р-р NH_3, содержащий KCl и $CaCl_2$ (из 2-й ступени), вводят $CaSO_4$ и KCl, последний — в кол-ве, меньшем, чем стехиометрич. При замедлении скорости р-ции р-р удаляют и направляют на дистилляцию, а осадок обрабатывают во 2-й ступени свежим р-ром NH_3 и дополнительным кол-вом KCl. Суммарное кол-во KCl соответствует стехиометрически необходимому для связывания $CaSO_4$. Л. Херсонская

11883 П. Способ удаления сульфата из морской воды. Мумано (海水及び鹹水の脱硫法. 馬野周二), [工業技術院長, Когё Гидзюцуинтэ]. Японск. пат. 1374, 27.02.56 [Chem. Abstrs, 1957, 51, № 10, 7669 англ.)]

100 *т* морской воды обработали 430 *кг* BaO и получили 99 *т* морской воды, не содержащей сульфата, и 1 *м³* осадка (I), содержащего 660 *кг* $BaSO_4$ и 160 *кг* $Mg(OH)_2$. I обработали SO_2, полученной во вращающейся печи, отделили осадок декантацией жидкости и получили 10%-ный р-р $MgSO_3$ (который можно использовать для отбелки древесной массы) и 660 *кг* $BaSO_4$. Последний нагревали с 17 *кг* коксового порошка во вращающейся печи при 1500° с образованием продукта (II), содержащего (в %): BaO 91, BaS 6, MgO 1 и $BaSO_4$ 2. Газ (SO_2) использовали для получения $MgSO_3$, а II возвращали в цикл. Г. Рабинович

11884 П. Получение эпсомита из лангбейнита. Берк (Process for the production of epsomite from langbeinite. Burke William E.) [International Minerals & Chemical Corp.]. Пат. США 2733132, 31.01.56

Лангбейнит (Л) крупностью 200 меш обрабатывают в течение 6 час. при т-ре < 61° (предпочтительно ~50—61°) водой или водн. р-ром $MgSO_4$. Оптимально на ~ 9—11 *кг* Л требуется ~ 45 *кг* р-ра, содержащего при 30° 27% $MgSO_4$. Соотношение между реагентами выбирается так, что в результате р-ции получается осадок леонита, не загрязненного твердым $MgSO_4$. Маточный р-р, почти насыщ. относительно $MgSO_4 \cdot 6H_2O$, содержит лишь небольшое кол-во K_2SO_4. После отделения осадка леонита р-р охлаждают до т-ры < 40°, но выше точки его замерзания (20—35°). При этом в осадок выпадает эпсомит (Э), свободный от K_2SO_4. Маточный р-р, насыщ. при ~ 20—40° относительно $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, после отделения Э может быть вновь использован для обработки Л. Выделенный из р-ра Э дегидратируют при 150—250° до кизерита. Из последнего при 900—1200° можно получать MgO и SO_3. Л. Херсонская

11885 П. Осаждение безводного хромата кальция. Данн, О'Брайен (Process of precipitating substantially anhydrous calcium chromate. Dunn Holbert E., O'Brien Ellis J.) [Vanadium Corp. of America]. Пат. США 2745715 15.05.56

Предварительно подогретые до 65—88° (71—77°) р-ры Na_2CrO_4 и $CaCl_2$ смешивают, полученную смесь нагревают до полного завершения р-ции. Перед смешением в р-р Na_2CrO_4 вводят щелочь, в частности NaOH, в таком кол-ве, чтобы образующаяся в результате р-ции суспензия имела pH 9—12 (10—11). $CaCl_2$ берут в кол-ве 120% от стехиометрически необходимого для осаждения $CaCrO_4$. Дальнейшее нагревание суспензии $CaCrO_4$ при 93—102° и атмосферном давлении обеспечивает получение практически безводн. (~2,0% H_2O), чистого кристаллич. $CaCrO_4$. Л. Херсонская

11886 П. Метод обработки плавикового шпата. Томсен (Method of processing fluorspar. Thomsen Alfred M.). Пат. США 2747963, 29.05.56

Измолотую руду плавикового шпата смешивают с сульфатом аммония (I) и нагревают до улетучивания всего NH_3. Выделяющиеся при этом газы поглощают водой и получают р-ры NH_4F (II) и $(NH_4)_2CO_3$ (III). Из II действием щелочи (NaOH, KOH или $Ca(OH)_2$) освобождают NH_3, последний карбонизируют и получают III. Продукт нагревания выщелачивают водой для удаления сульфатов металлов, относительно более растворимых, чем $CaSO_4$. Остаток от выщелачивания смешивают с III с целью получить $CaCO_3$ и р-р I. Затем отделяют $CaCO_3$ и возвращают I в начало процесса. В. Шацкий

11887 П. Извлечение полезных элементов из алюминиевых хвостов. Сугимото, Ито (赤泥より有効成分の回收法. 杉本本四朗, 伊藤雄一郎) [日本輕金屬株式會社, Нихон Кэйкиндзоку Кабусики Кайся]. Японск. пат. 2625, 14.05.54

К 100 вес. ч. отходов после извлечения глинозема из боксита по методу Байера добавляют 14 вес. ч. кокса, 20 вес. ч. Na_2CO_3, 50 вес. ч. $CaCO_3$. Смесь прокаливают при 1000° 30 мин. и получают 116 вес. ч. клинкера состава (в %): SiO_2 12,25, Al_2O_3 17,61, TiO_2 3,21, Fe 23,48, Na_2O 16,40, CaO 24,25. Продукт обрабатывают 30 мин. при 98° 150 вес. ч. 5%-ного р-ра NaOH и извлекают 94,5% Al_2O_3 и 93,6% щелочи, содержащихся в прокаленном клинкере. Осадок (в %): SiO_2 17,51, Al_2O_3 1,41, TiO_2 4,53, Fe 33,61, Na_2O 1,52, CaO 34,65 составляет 81 вес. ч. После обогащения осадка магнитной сепарацией получают 38 вес. ч. продукта, пригодного для извлечения Fe состава (в %): SiO_2 64, Al_2O_3 1,1, TiO_2 3,1, Fe 66,2, CaO 11,4. М. Гусев

11888 П. Очистка $TiCl_3$. Скиннер (Purification of $TiCl_3$. Skinner Gordon B.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2734797, 14.02.56

Способ очистки от CO газовой смеси (ГС), содержащей в основном $TiCl_4$, < 20 вес.% $TiCl_3$ и < 1 вес.% (предпочтительно 0,5%) CO. На 1 моль $TiCl_3$ должно быть ⩽ 1/8 моля CO. ГС охлаждают до т-ры, лежащей

на 50—100° выше точки росы (ТР) $TiCl_3$ в данной ГС и обеспечивающей вступление в р-цию с $TiCl_3$ всего СО. Образующийся твердый осадок TiO и TiC отделяют от ГС. ГС $TiCl_3$ и $TiCl_4$, не содержащую СО, охлаждают до т-ры ниже ТР $TiCl_3$ и конденсируют чистый твердый $TiCl_3$. Процесс рекомендуется для очистки ГС, содержащей ~20% $TiCl_3$ и < 0,05% СО. Из такой смеси СО удаляется при 700—1200° (давл. 1 *ат*), а конденсация $TiCl_3$ производится при т-ре < 500° (250°). Аналогичным способом от СО может очищаться ГС, содержащая, помимо $TiCl_4$ и $TiCl_3$, инертный газ, в частности Ar. Л. Херсонская

11889 П. Извлечение ниобия из ниобийсодержащего известняка. Фукс (Verfahren zur Gewinnung von Niob aus niobhaltigem Kalkstein. Fuchs Alfons) [Gesellschaft für Elektrometallurgie m. b. H.]. Пат. ФРГ 962751, 25.04.57

Предложен способ переработки известняков, содержащих ~ 0,3% Nb, некоторые кол-ва редкоземельных элементов (РЭ), и не содержащих Та. Размолотый и предпочтительно обожженный известняк смешивают с углеродсодержащим восстановителем (кокс, антрацит, древесный уголь). Полученную шихту плавят в дуговой печи до образования CaC_2 и ферросплава (Ф), в который входят Nb, в металлич. или карбидной форме, и РЭ. Карбид сливают с расплавленного металла, охлаждают, дробят и магнитными методами извлекают из него Ф. Для облегчения сепарации Ф к шихте рекомендуется добавлять металлич. или окисное Fe. В другом варианте продукты р-ции охлаждают вместе с печью, полученный блок дробят и из него выделяют Ф. Для извлечения Nb и РЭ Ф обрабатывают до 80—90°, доводят до pH 3—5 и пропускают деление любым известным способом. Л. Херсонская

11890 П. Способ очистки сульфатных растворов, содержащих никель и (или) кобальт. Уоллис, Уэст (Process of purifying sulfate solutions containing nickel and/or cobalt. Wallis Albert E., West DeWitt H.) [International Nickel Co. of Canada, Ltd.]. Канад. пат. 519215, 6.12.55

Для удаления Fe из водн. сульфатных р-ров, содержащих Ni и (или) Co и до 8 *г/л* Fe^{2+}, этот р-р нагревают до 80—90°, доводят до pH 3—5 и пропускают через него при перемешивании воздух в диспергированном виде, содержащий 0,25—3% SO_2, для окисления Fe^{2+} в Fe^{3+}. При этом pH р-ра понижается. Затем добавками щел. агента (напр., карбонаты или гидроокиси Ni и Co) доводят pH до 3—4 и осаждают все Fe из р-ра. После отделения осадка получают Fe без Ni и Co и р-р, не содержащий Fe. В. Шацкий

См. также: Бура и борные соединения 12008. Произ-во сульфата аммония 12552.

УДОБРЕНИЯ

Редактор *И. Л. Гофман*

11891. Характеристика природных фосфатов, применяемых непосредственно в качестве удобрений, по их относительной растворимости в муравьиной и винной кислотах. Ласке (Die Kennzeichnung der für Düngezwecke brauchbaren Rohphosphate durch ihre relative Löslichkeit in Ameisen- und Weinsäure. Laske P.), Landwirtsch. Forsch., 1957, **10**, № 2, 114—117 (нем.; рез. англ., франц.)

Приведены данные по относительной растворимости (ОР) различных природных фосфатов (ПФ) в 2%-ных лимонной, муравьиной и винной к-тах. Вегетационными и полевыми опытами установлена зависимость между ОР в муравьиной и (в некоторых случаях) винной к-тах и эффективностью ПФ на кислых почвах. В случае лимонной к-ты эта зависимость наблюдается только при малых отношениях навески ПФ к р-рителю — и то не всегда. Предлагается следующая методика определения ОР: навеску ПФ, измельченную до размера частиц <0,06 *мм* и содержащую 0,5 *г* общей P_2O_5, взбалтывают 1 час с 500 *мл* 2%-ной муравьиной или винной к-ты. При ОР >60% ПФ можно применять непосредственно в качестве удобрения. Е. Бруцкус

11892. Химическая селекция фосфата и кальцита в рудах с регенерацией реагентов. Черняк А. С., Ж. прикл. химии, 1957, **30**, № 6, 844—851

В лабор. и полузаводских опытах разработаны 2 метода хим. селекции фосфата и кальцита из флотоконцентрата (ФК), полученного из бедной по содержанию P_2O_5 (2—4%) руды и содержащего 6—13% P_2O_5 и 40—50% кальцита. 1. Кальцит выщелачивают из ФК р-ром, содержащим 38,6 *кг/м*³ H_2SO_4 при 18°, Ж : Т = 19 : 1 и перемешивании. Степень удаления карбонатного Са 74%, степень растворения P_2O_5 12,8%. Полученные при выщелачивании: а) р-р $Ca(HSO_3)_2$ продувают или нагревают до 70—80° для выделения SO_2; осадок $CaSO_3 \cdot 2H_2O$, содержащий P_2O_5, используют вместо извести для преципитирования, так что P_2O_5 не теряется; б) фосфатную фракцию разлагают H_2SO_4, фильтрат (H_3PO_4) преципитируют с помощью $CaSO_3 \cdot 2H_2O$ и получают $CaHPO_4$; выделяющийся при этом SO_2 (вместе с вышеуказанным) возвращают в цикл. 2. ФК перемешивают с 50%-ным р-ром $(NH_4)_2SO_4$, нагретым до 40—50°, и нагревают пульпу до 85—95°; при этом протекает р-ция между $(NH_4)_2SO_4$ и кальцитом, образуется сульфат Са и выделяются CO_2 и NH_3. Степень связывания карбонатного Са в оптимальных условиях 85—86%; P_2O_5 полностью остается в кеке. Из кека (фосфат + сульфат Са) разложением H_2SO_4 получают H_3PO_4, применяемую для получения $CaHPO_4$, и фосфогипс, перерабатываемый с помощью CO_2 и NH_3 в р-р $(NH_4)_2SO_4$ по известному методу. В предложенных методах расход H_2SO_4 снижается на 60—64% по сравнению с методом непосредственного разложения ФК. Е. Бруцкус

11893. Производство плавленого фосфата. Качер, Врзгула (Výroba taveného fosfátu. Káčer Ladislav, Vrzgula Dionýz), Chem. prümysl, 1957, **7**, № 7, 337—339 (словацк.; рез. русск., англ.)

В обогреваемой природным газом шахтной печи, с подом в виде ванны, из кускового природного фосфата и магнезита получали плавленый фосфат (3,7 *т/сутки*), содержащий 19,8% общей и 16,3% усвояемой P_2O_5. Отходящие газы содержали HF в кол-ве 1,67 *г/нм*³. Расход газа составлял 1240 *м*³ или 9,7 млн. *ккал* на 1 *т* усвояемой P_2O_5. Магнезитовая футеровка, охлаждаемая снаружи водой, оказалась достаточно стойкой при действии расплава. Е. Бруцкус

11894. Свойства диаммонийфосфата при хранении в чистом виде и в смеси с другими удобрениями. Силверберг, Хейл (Storage properties of diammonium phosphate alone and in admixture with other fertilizer materials. Silverberg Julius, Heil F. G.), J. Agric. and Food Chem., 1957, **5**, № 6, 436—441 (англ.)

Опыты по хранению $(NH_4)_2HPO_4$ (I) и его смесей с различными удобрениями показали, что чистый I с влажностью 0,1% в мешках слеживается в течение 3—6 месяцев. Опудривание I обожженным доломитом (1%) предупреждает слеживание в течение >9 месяцев и более эффективно, чем опудривание 3% каолина или кизельгура. Чистый I при хранении

навалом слеживается во всей куче, но обычная обработка перед загрузкой в мешки измельчает продукт удовлетворительно. I совместим с NH_4NO_3, $(NH_4)_2SO_4$ и KCl. На основе I были приготовлены смешанные удобрения 15-15-15, 18-18-18, 16-32-16, 26-26-0 и 10-30-20. В сухих смесях особо сильной сегрегации не наблюдалось. Свойства гранулированных удобрений, содержащих I, при хранении аналогичны свойствам гранулированных удобрений, полученных из обычных компонентов. Приведены составы смешанных жидких удобрений, содержащих I.

Е. Бруцкус

11895. **Применение безводного сульфата натрия для производства «супертомасина». Грыглик, Гофман, Пфеффер, Плетти, Весфалевич** (Zastosowanie bezwodnego siarczanu sodowego do produkcji supertomasyny. Gryglik E., Hoffmann P., Pfeffer A., Pletti Z., Wesfalewicz T.), Przem. chem., 1957, 13, № 6, 341—343 (польск.; рез. русск., англ.)

Полузаводские и заводские опыты показали возможность частичной и полной замены соды сульфатом Na в произ-ве «супертомасина». Процесс протекает нормально и дает высококачественный, не содержащий сульфидов. негигроскопичный продукт.

Е. Бруцкус

11896. **О производстве и применении комбинированных удобрений в СССР. Грачев Д. Г.**, Удобрение и урожай, 1957, № 9, 19—26

Приведены данные об эффективности и преимуществах смешанных и сложных удобрений и о необходимом соотношении $N:P_2O_5:K_2O$ в этих удобрениях для различных с.-х. культур. Е. Бруцкус

11897. **Добавки бора к жидким удобрениям. Фишер, Мак-Интайр** (Boron additions to liquid fertilizers. Fisher T. R., McIntyre C. K.), Commerc. Fertilizer, 1957, 94, № 6, 34—35 (англ.)

К жидким удобрениям 9-9-9, 5-10-10, 10-5-5, 5-10-5, 10-10-5, 12-8-4, 3-9-9 и 8-24-0, полученным растворением моно-, диаммонийфосфата, мочевины и KCl в воде, добавляют буру или полибор-2 (частично дегидратированный пента-, тетраборат Na, содержащий 66% B_2O_3), предпочтительно последний, так как он легче растворим и минимально изменяет т-ру кристаллизации р-ров. Приведены данные о т-ре кристаллизации, плотности и pH указанных удобрений с B-добавками. Е. Бруцкус

11898. **Эффективность молибдена, цинка и бора, входящих в состав стекловидных удобрений и промышленных отходов. Пейве Я. В., Риньке Р. С.**, Latv. PCR zinatņu Akad. vestis, Изв. АН ЛатвССР, 1957, № 5, 53—62

Приведены результаты вегетационных и полевых опытов, проведенных с различными культурами на различных почвах в Рижском районе. Изучено действие: 1) изготовленных Новочеркасским политехнич. ин-том стекловидных — сплавленных или сфритованных с различными стеклами — микроудобрений, содержащих один из элементов в кол-ве (в %): MoO_3 4,5 или 3,64, ZnO 19, B_2O_3 35,2 или 23,44; 2) промышленных отходов, содержащих: а) Mo 0,3, FeO 17,95; б) Zn 6,76, Fe 33,28, Cu 0,41, Mn 0,018, Co 0,0107, Mo 0,005. Для сравнения применяли Na_2MoO_4, $ZnSO_4$ или H_3BO_3. Библ. 11 назв. Е. Бруцкус

11899. **Агрономические основы технологии гуминовых удобрений. Христева Л. А., Ярчук И. И., Котлюба В. Г.**, Научн. зап. Херсонск. с.-х. ин-т, 1957, вып. 6, 83—102

Вегетационные опыты показали, что основной задачей технологии гуминовых удобрений должно быть регулирование растворимости гуминовых к-т (ГК), так как малые кол-ва ионодисперсной ГК стимулируют рост растений, а большие — тормозят. Оптимальная для растений конц-ия ГК в р-ре наступает при pH 7,2—7,3. Осажденная ГК физиологически инертна. Наиболее эффективен гумат Na (I). Его получают насыщением торфа 3%-ным водн. р-ром NaOH до полной влагоемкости; продукт транспортируют в сухом виде и на месте потребления переводят I в р-р кипячением в течение 1 часа с водой (10 ч. на 1 ч. I). Экстракцию I можно проводить до 10 раз. I можно применять только с поливными водами в конц-ии 0,001%. Эффективно также органоминер. удобрение гумофос (II); его получают последовательной обработкой торфа-крошки (100 *кг*) р-ром NH_3 (4—5 *л* 24%-ного) и водн. вытяжкой простого суперфосфата (36 *кг*); последнюю можно заменить H_3PO_4 (1,6—1,8 *кг* 75%-ной). Для равномерного смачивания торфа химикаты растворяют в воде, кол-во которой зависит от влажности торфа. При приготовлении II одну и ту же порцию суперфосфата можно использовать 5—6 раз и расход его на 100 *кг* II составит 6—7 *кг*. Получен также гумат NH_4 (III); на 100 *кг* торфа брали 1,5—2 *л* 24%-ного р-ра NH_3. Совместное применение III и гранулированного суперфосфата дает результаты, близкие к получаемым при применении эквивалентного кол-ва II. В качестве сырья для приготовления гуминовых удобрений можно использовать также выветрившиеся каменные угли, углистые сланцы и бурые угли.

Е. Бруцкус

См. также: Кинетика термического разложения аммиачной селитры 10619. Разложение чистого NH_4NO_3 и гранулированных удобрений 10620.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Редакторы *В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

11900. **Производство люминесцентных веществ во вращающихся печах. Хинониси, Матида** (ロータリーキルンによる螢光體の製造．日野西機郎，町田光作），日立評論， Хитати хёрон, Mag. Electr. and Mech. Engrs, 1956, № 17, спец. вып., 77—81 (японск.)

11901. **Люминесцентные вещества для флуоресцентных ламп. Томоно, Эмото, Сато** （螢光放電管用螢光體．伴野正美，江本正之，佐藤興吾）， 日立評論, Хитати хёрон, Mag. Electr. and Mech. Engrs, 1956, № 17, спец. вып., 71—76 (японск.)

11902 П. **Люминесцентные экраны** (Fluorescent screens [Westinghouse Electric International Co.]. Англ. пат. 729521, 4.05.55

Светящийся экран электронно-оптич. усилителя яркости рентгеновского изображения состоит из слоя люминесцентного материала (ЛМ) ZnS : Mn (I), нанесенного на внутреннюю часть выпуклого стекла, слоя ЛМ ZnS : Ag (II), проводящего слоя и слоя, обладающего фотоэффектом (ФС). Рентгеновские лучи проходят через ЛМ I, вызывая его свечение, частично находящееся в красной и ИК-области, а также возбуждают синее свечение в ЛМ II, которое вызывает свечение в ЛМ I. Красное и ИК-свечение слоя ЛМ I гасит послесвечение слоя ЛМ II. Благодаря свечению слоя ЛМ II возникает фотоэмиссия в ФС, и электроны ускоряются и фокусируются на алюминированный экран из Zn-Cd сульфида. Если ФС обладает достаточной проводимостью, то проводящий слой не является необходимым. Б. Гугель

11903 П. **Электронно-лучевые трубки с люминесцентными экранами** (Cathode-ray tubes comprising

luminescent screens) [Philips Electrical Industries, Ltd]. Англ. пат. 733077, 6.07.55

Экраны электронно-лучевых трубок для телевизионной передачи фильмов или для целей радиолокации состоят из светящихся составов, излучающих в коротковолновой синей или длинноволновой УФ-области спектра, со временем затухания $< 10^{-6}$ сек. Светосоставы, активированные Ce^{3+}, представляют собой силикаты щел.-зем. металлов (могут содержать Al). Конц-ия Ce^{3+} 0,05—10 мол.% от общего кол-ва щел.-зем. окисла. Приведены способы изготовления $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2: Ce^{3+}$ (2 мол.%) и $2SrO \cdot SiO_2 : Ce^{3+}$ (2 мол.%) Б. Гугель

ПРОИЗВОДСТВО КАТАЛИЗАТОРОВ И СОРБЕНТОВ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

11904. **Японские кислые глины как катализаторы получения монохлорбензола хлорированием бензола в жидкой фазе. Ота, Мураяма** (ベンゼン液相鹽素化觸媒としての酸性白土地特異性,太田暢人, 村山浩), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, **60**, № 4, 417—421 (японск.)

11905 П. **Производство микросфероидальных силикагельных катализаторов. Ашли** (Production of microspheroidal silica gel catalysts. Ashely Kenneth D.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 519630, 20.12.55

Для произ-ва катализатора из высушенного силикагеля, не содержащего солей щел. металла и имеющего форму правильных сфероидов с заданным распределением размеров частиц, приготовляют гидрогель из гидратированной SiO_2, отмывают гель водой до содержания соли щел. металла $< 0,1\%$ Na_2O (в пересчете на сухой продукт) и измельчают гель до таких размеров, что $\geqslant 95$ вес.% проходит через сито 30 меш, $\geqslant 50$ вес.% — через сито 80 меш и $\geqslant 50$ вес.% задерживается ситом 300 меш. В одной из стадий приготовления исходного геля, перед измельчением или после измельчения его, в гель вводят меньшую часть гидратов окисей Al, Mg или смеси их. Далее диспергируют полученный гель в виде 4—10%-ной водн. суспензии в токе горячих газов, имеющих на входе 315—537°, и держат его во взвешенном состоянии для снижения содержания воды в катализаторе до величины $< 20\%$. В. Щацкий

11906. П. **Способ приготовления катализаторов для получения низкокипящих бензинов гидрокрекингом средних масел и тяжелых бензинов. Росманит, Зандер, Зандер** (Verfahren zur Herstellung eines Katalysators mit besonderer Eignung für die hydrierende Spaltung von Mittelölen und Schwerbenzinen zu niedrigsiedenden Benzinen. Rossmanith Gottfried, Sander Helfried, Sander Werner) [VEB Kombinat «Otto Grotewohl»]. Пат. ГДР, 12202, 2.10.56

Высокоактивный катализатор получают пропиткой кислого носителя (каолин или искусств. силикат, обработанный галоидоводородной к-той) р-рами Fe-солей так, чтобы носитель содержал 4—8% Fe. До или после обработки носителя галоидоводородной к-той или при пропитке Fe-солями в носитель вводят до 30% фторида (напр., AlF_3), после чего обрабатывают при 550° контактным в-вом в восстановительной атмосфере, состоящей из H_2 и H_2S (или соединений, выделяющих H_2S). В. Шацкий

11907 П. **Катализаторы, содержащие платину, и их приготовление. Хензель** (Platinum-containing catalysts and their manufacture. Haensel Vladimir) [Universal Oil Products Co.]. Канадск. пат. 509566, 25.01.55

Для приготовления катализатора (К) из р-ра $AlCl_3$ осаждают $Al(OH)_3$, отмывают осадок водой, содержащей NH_4OH, до уменьшения содержания Cl $< 0,1$ вес.% и прибавляют к осадку разб. водн. р-р HF в таком кол-ве, чтобы получить в конечном К 0,1—8 (0,1—3) вес.% F (от веса Al_2O_3). Отдельно смешивают H_2S с р-ром H_2PtCl_6 в таком кол-ве, чтобы конечный К содержал $\sim 0,01$—1 вес.% Pt. Далее смешивают полученный р-р с осадком $Al(OH)_3$, содержащим F, и затем нагревают конечную смесь до 425—650°. В. Шацкий

11908 П. **Регенерация катализаторов из хлорида меди, используемых в производстве акрилнитрила. Тейлор** (Regeneration of copper chloride catalysts employed in the production of acrylonitrile. Taylor Keith M.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США. 2748157, 29.05.56

В процессе произ-ва акрилнитрила по р-ции C_2H_2 с HCN в присутствии катализатора (К), состоящего из водн. кислых р-ров Cu_2Cl_2, патентуется улучшенный способ регенерации К посредством разбавления К водой в 5—20 раз при 0—70° (лучше 20—50°). При этом осаждается Cu_2Cl_2. Осадок фильтруют и промывают ацетонитрилом. В. Шацкий

11909 П. **Кондиционирование катализаторов, используемых в реформинге углеводородов. Хензель** (Conditioning catalysts employed in the reforming of hydrocarbons. Haensel Vladimir) [Universal Oil Products Co.]. Пат. США, 2752[illegible], 26.06.56

В процессе реформинга углеводородного дистиллята (Д), содержащего Cl, в контакте с катализатором (К), имеющим дегидрогенизационную и гидрокрекирующую активность (ГА), на К накапливается Cl и Д и тем самым усиливается до нежелательной степени ГА. Патентуется процесс, по которому прекращают контакт Д, содержащего Cl, с К по накоплении последним Cl в кол-ве, вызывающем избыточный гидрокрекинг Д. Затем промывают К водн. р-ром соединения, имеющим анион, превращаемый в окисел, и катион, выбранный из группы NH_4 и Al: NH_4NO_3, $Al(NO_3)_3$ и NH_4OH. Далее сушат промытый К и вновь контактируют с ним Д. В состав К входят Pt, Al_2O_3 и F. В. Шацкий

11910 П. **Регенерация катализаторов. Томас** (Regeneration of catalysts. Thomas Chalres L.) Пат. США, 2744861, 8.05.56

С целью регенерации жидкого катализатора (как H_2SO_4 или H_3PO_4) (К) для обработки углеводородов (У), загрязненного органич. материалом, соединенным с К, через К пропускают постоянный ток в течение времени, достаточном для разделения фаз после прекращения тока. Затем разделяют слои: верхний, содержащий ненасыщ. У, и нижний — К с повышенной активностью. В. Шацкий

См. также: Получение высокоактивного силикагеля для адсорбции ароматич. углеводородов [illegible] Окислы металлов VI группы и гидриды щел.-зем. металлов как катализаторы полимеризации олефинов 12991. Получение плавленых Fe-катализаторов [illegible] Приготовление катализатора для расщепления высококипящих углеводородов 12581. Катализатор синтеза углеводородов 12614. Приготовление Ni-MgO-катализатора 10642. Алюмосиликаты как катализаторы превращения кислородсодержащих гетероциклических соединений в азотсодержащие гетероциклы 10646.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ. ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА

Редактор *М. М. Мельникова*

11911. **Измерение катодного выхода по току посредством выделения водорода. Элеркинг** (Die Messung der kathodischen Stromausbeute mit Hilfe der Wasserstoffentwicklung. Oehlerking Walter), Metallwaren-Ind. und Galvanotechn., 1957, **48**, № 7, 301—306 (нем.)

Описан метод и прибор для определения кол-ва H_2, выделяющегося при электроосаждении металла, и расчет ВТ без взвешивания катода. См. также РЖХим, 1957, 12475. З. Соловьева

11912. **Современные свинцовые аккумуляторы. Клеричи** (Possibilita dei moderni accumulatori al piombo. Clerici Guido), Ingegnere, 1955, **29**, № 6, 639—642 (итал.)

11913. **Влияние зимних морозов на аккумуляторную батарею. Мёсбауэр** (Winterkälte.. und was sagt die Batterie? Mössbauer Rolf), Dtsch. Mech.-Ztg, 1956, **10**, № 1, 20 (нем.)

Серная к-та в полностью заряженном мотоциклетном свинцовом аккумуляторе имеет плотность 1,285, в разряженном 1,140. Т-ра замерзания в первом случае —65°, во втором —11°. Зависимость напряжения батареи от нагрузки при низких т-рах сильно увеличивается, особенно большое значение это приобретает ввиду загустения смазки и охлаждения мотора на морозе. При 0° батарея может отдать только 75%, при —20° только 26% и при —40° только 4% электроэнергии по отношению к разряду при 20°. Дается ряд правил эксплуатации батарей в зимнее время. Б. Герчиков

11914. **Теория электроосаждения. Пьонтелли, Серравалле, Вильямс, Хаммонд, Хор, Арроусмит** (Electrodeposition theory. Piontelli R., Serravalle G., Williams C., Hammond R. A. F., Hoar T. P., Arrowsmith D. J.), Electroplat. and Metal Finish., 1957, **10**, № 5, 141—143 (англ.)

1. Изучена катодная поляризация (КП) при электроосаждении Ni из различных р-ров и ВТ. Показано, что, как правило, катодные ВТ увеличиваются с увеличением pH и $D_к$. Для сернокислых и в некоторой степени для хлористых и смешанных р-ров ВТ растут с увеличением т-ры. В сульфаматных и перхлоратных р-рах ВТ уменьшается с ростом т-ры и перемешиванием. В хлористых р-рах КП увеличивается с повышением $D_к$ и уменьшением т-ры, влияние pH невелико. В сернокислом р-ре КП больше и наклон не линейный. КП в смешанных р-рах имеет промежуточное значение. В сульфаматном р-ре КП больше, чем в сернокислом при т-ре 25°, и меньше при высокой т-ре, наклон кривой соответствует ур-нию Тафеля и больше, чем в сернокислом. В перхлористом р-ре КП укладывается в ур-ние Тафеля, причем влияние pH больше, чем в других р-рах. Значение КП в фторбористых р-рах несколько ниже. Обсуждаются причины электрохим. инертности Ni и отмечается необходимость учета связей ионов Ni в р-ре и решетке, роль анионов, пассивирования вследствие адсорбции и условия образования и электрохим. свойства осажденных слоев (Пьонтелли, Серравалле).

2. Изучено влияние электроосаждения Cr и Ni на усталостные свойства стали. Установлено, что электролитич. осадки Cr увеличивают усталостную прочность (УП) материалов, для которых предел усталости составляет 2,7—3,0 *т/см²* или меньше, и уменьшают предел усталости на более прочных материалах. Аналогично ведет себя Ni. Найдено, что высокие напряжения растяжения осадка связаны с высоким % потерь УП и обратно. Нулевые напряжения и напряжения сжатия (при добавлении нафталинтрисульфоната Na к электролиту Уотта) увеличивают предел усталости слабых сталей и уменьшают в случае прочных. Процент потерь УП больше для толстых осадков Ni. Высказывается мнение о механизме процесса усталостного разрушения стали, покрытой Cr или Ni. На основании линейности между % изменения УП после хромирования и предела усталости и другими механич. свойствами стали выведена ф-ла для определения % изменения УП после хромирования: $L = 50 - T - 3J$ или $L = 50 - (H/5) - 3J$, где L — % изменения предела усталости, J — среднее значение внутренних напряжений осадка, H — твердость стальной основы, T — сила растяжения стальной подкладки (Вильямс, Хаммонд).

3. Описан способ измерения внутренних напряжений, отличающийся тем, что свободный конец образца не изгибается под влиянием возникающих напряжений, а удерживается посредством измеренной электромагнитной силы (Хор, Арроусмит). З. Соловьева

11915. **Одновременное электролитическое осаждение двух металлов. Сплавы олова. Хеджес** (L'elettrodeposizione simultanea di due metalli con speciale riferimento alle leghe di stango. Hedges E. S.), Metallurgia ital., 1955, **47**, № 5, 197—199 (итал.)

11916. **Сглаживание при электроосаждении. Уотсон, Эдуардс, Хиклинг, Ротбаум** (Levelling in electroplating. Watson S. A., Edwards J., Hickling A., Rothbaum H. P.), Electroplat. and Metal Finish., 1957, **10**, № 5, 136—138 (англ.)

1. Исследована степень сглаживания и изменение катодной поляризации (КП) при электроосаждении Ni в зависимости от добавок и $D_к$. Сглаживание определялось микроскопически. Показано, что электролит для матового никелирования, содержащий добавку *p*-толуол-сульфоновой к-ты, при 55°, pH 3,5 и 2,4 и $D_к = 6$ *а/дм²* и хлористый электролит при pH 2, т-ре 43° и $D_к = 12$ *а/дм²* не проявляют сглаживающего действия. Небольшой сглаживающий эффект с частичным отслаиванием осадка появляется в электролите состава (в *г/л*): $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ 240, KCl 20, H_3BO_3 30, $FeSO_4$ 15 при 18°, pH 3,2 и $D_к = 4$ *а/дм²*. Сглаживание имеет место в электролитах для блестящего никелирования. Добавки сахарина, тиомочевины, кумарина, $CoSO_4$ и других в-в вызывают сглаживание в электролите для матового никелирования. Сглаживающее действие увеличивается с $D_к$ до максимума, а затем уменьшается. С увеличением конц-ии максимум достигается при больших $D_к$. Сглаживающие р-ры при увеличении конц-ии обнаруживают резкое уменьшение КП (этого нет в р-рах с сахарином, вызывающим небольшое сглаживание). Конц-ия сглаживающих добавок в осадке много выше на выступающих участках, чем в углублениях. Высказывается мнение о том, что в сглаживающих р-рах включение добавок в осадок вызывает изменение потенциала осаждения и скорости диффузии. Даются практич. рекомендации для электролиза с наилучшим сглаживанием. Отмечается, что факторы, увеличивающие наклон поляризационной кривой (комплексообразователи), уменьшают сглаживающий эффект (Уотсон, Эдуардс).

2. Изучено влияние реверсированного тока (РТ) на электроосаждение Cu из цианистого и сернокис-

лого р-ров. Установлено, что в цианистом р-ре (1 *M* CuCN, 2,1 *M* KCN и 0,7 *M* KOH) нормальные условия реверсирования тока, при которых анод не пассивируется, следующие: $D_к \leqslant 10$ *а/дм²* при 10 сек. катодной и 5 сек. анодной поляризации. Электролиз с РТ дает независящую от толщины постоянную шероховатость поверхности катода (с постоянным током шероховатость растет с толщиной), причем степень шероховатости зависит от соотношения катодного и анодного импульса. РТ в цианистом р-ре уменьшает шероховатость поверхности. Перемешивание способствует образованию более гладких осадков. Более высокие $D_к$ вызывают более равномерное осаждение. В сернокислых р-рах (1 *M* $CuSO_4$ + + NH_2SO_4) скорость увеличения шероховатости при электроосаждении меньше, чем в цианистом, и мало меняется при переходе от постоянного к РТ. Основное отличие в том, что при электролизе постоянным током образуются в основном кристаллы, перпендикулярные поверхности, а при РТ — беспорядочно ориентированные. Аналогичные результаты получаются в фосфатных ваннах. Анодная обработка в цианистом р-ре производит сглаживающее действие, хотя не такое, как при электрополировке (Хиклинг, Ротбаум). З. Соловьева

11917. Процессы обработки металлов. Брейс, Пик, Дженнер, Хор, Харпер, Мохан, Бриттон (Metal finishing processes. Brace A. W., Peek R., Jenner G. H., Hoar T. P., Harper A. M., Mohan A., Britton S. C.), Electroplat. and Metal Finish., 1957, **10**, № 5, 138—141 (англ.)

1. Рассматривается технология процесса образования и свойства непрозрачных, окрашенных в различные цвета пленок на поверхности Al-сплавов путем анодирования в р-рах H_2CO_4 (10%) при 55° и 30 *в* (Брейс, Пик).

2. Описан процесс нанесения металлич. покрытий путем вращения покрываемых предметов с порошком металла покрытия (Zn, Cd, Al, Pb, Cu, Sn, латуни и других сплавов) в р-ре (ускорителе) с металлич. или стеклянными шарами в барабанах, футерованных резиной. Такие покрытия очень равномерны, хорошо сцепляются и более коррозионностойки, чем электролитич. осадки, хотя они довольно крупнозернисты и недекоративны. (Дшеннер, Хор).

3. Описан способ блестящего лужения из станнатного электролита с добавкой смолы и сульфированного октилового спирта. Блестящие осадки Sn получаются из р-ра состава (в *г/л*): $SnSO_4$ 100, H_2SO_4·140, древесная смола 8, октиловый спирт сульфированный 10 *мл/л*; $D_к$ = 1—6 *а/дм²*; $ВТ_к$ = 80—95%. Блестящие осадки Sn получаются из хлор-фтористого электролита с теми же добавками. Блеск осадков увеличивается с увеличением конц-ии смолы и $D_к$. Твердость осадков Sn больше, чем твердость осадков из обычной кислой ванны. Пористость обычная. Наблюдается значительное сглаживающее действие изученного электролита (Харпер, Мохан, Бриттон). З. Соловьева

11918. Проблемы обработки поверхности цинковых и алюминиевых заготовок, отлитых под давлением. Руги (Experiences and problems in the surface treatment of zinc and aluminium die castings. Ruegg H.), Metal Finish. J., 1957, **3**, № 30, 229—240, 262 (англ.)

Обзор. хим. и электрохим. методов (очистка, травление, нанесение гальванических покрытий). Библ. 38 назв. В. Левинсон

11919. Никелирование с применением перерывов тока. Бибиков Н. Н., Куракина Н. П., Иванова Е. В., Технол. трансп. машиностроения, 1957, № 7, 21—23

Установлено, что качеств. Ni-покрытия из сернокислого электролита могут быть получены в интервале т-р 20—60° с применением тока переменной полярности с малым по кол-ву электричества положительным импульсом. Увеличение длительности положительного импульса приводит к образованию вертикальных борозд и расслаиванию покрытия при т-ре 18—20°. Качеств. никелевые покрытия могут быть получены с применением тока переменной полярности при плотности тока прямого направления $D_{пр} = 2—2,5$ *а/дм²* при условии соблюдения определенных соотношений между катодным и анодным периодами $t_а$ и $t_к$ и плотностью тока обратного направления. Кол-во электричества положительного импульса на 1 *дм²* поверхности электрода должно быть равно или меньше 0,5÷0,6 *а-сек* или $t_а \cdot D_{обр} = q_а \leqslant 0,5 \div 0,6$ *а-сек/дм²* и отношение кол-ва электричества отрицательного и положительного импульса ($q_к$ и $q_а$) должно быть больше 10—15 или $D_{пр} \cdot t_к / D_{обр} \cdot t_а = q_к/q_а \geqslant 10 \div 15$. Блестящие осадки получаются только на хорошо отполированной поверхности при толщине слоя Ni ⩽ 5—7 μ. Исследовано влияние перерывов тока в процессе никелирования. Установлено, что при т-ре 18—20° и pH = 4,1—4,4 качеств. покрытия получаются при $D_к$ = = 2—2,6 *а/дм²* и времени прохождения и времени перерыва тока соответственно 9 и 1 сек., 7 и 1 сек., 5 и 1 сек., 3 и 1 сек., 1 и 1 сек., 1 и 0,5 сек. Оптимальные условия: $D_к$ = 2—2,5 *а/дм²*, время прохождения тока 4—5 сек., время перерыва тока 1 сек., pH = 4,3—4,4, ВТ = 96—98%. Покрытия, полученные с применением перерывов тока, имеют пониженную пористость и меньшие напряжения сжатия. Приводится зависимость пористости покрытия от длительности прохождения тока и зависимость остаточных напряжений от толщины никелевого покрытия, полученного с применением перерывов тока. К. Тютина

11920. Практика хромирования. Нёйман (Die praktische Verchromung. Neumann A.), Metallwaren-Ind. und Galvanotechn., 1955, 46, № 4, 150—152 (нем.)

11921. Комплексные ионы в растворах для хромирования. Габриэльсон (Complex ions in chromium plating solutions. Gebrielson Gunnar), Metal Finish, 1955, **53**, № 5, 56—58 (англ.)

11922. Области применения электролитического лужения и химического лужения. Льюис (Campi di applicazione comparati della banda stagnata elettrolitica e della banda stagnata per immersione. Lewis W. B.), Metallurgia ital., 1955, **47**, № 5, 210—215 (итал.)

11923. Лужение в щелочных электролитах. Гецци (Stagnatura alcalina elettrolitica. Ghezzi Elio), Elettrificazione, 1957, № 3, Elettrochimica, 7—[illegible] (итал.)

Приведены составы электролитов, содержащих Na_2SnO_3 или K_2SnO_3, порядок их приготовления, режимы работы ванн, контроль анодов, неполадки и способы их устранения, контроль качества покрытий, подготовка поверхности перед покрытием. Я. Лапин

11924. Определение толщины гальванических покрытий струйным методом.— (La determinazione dello spessore dei rivestimenti galvanici secondo il metodo al getto.—), Galvanotecnica, 1957, **8**, № 5, 111—117 (итал.)

11925. Горизонтальные барабаны для подготовки поверхности. Ченчарелли (Barili orizzontali «sottomarini» e invertitori ciclici elettronici. Cenciarelli Angelo), Elettrificazione, 1957, №4, Suppl. 259—260 (итал.)

Рассмотрено применение для обработки мелких деталей горизонтальных барабанов восьмиугольной формы из винила в качестве замены обычно применяемой аппаратуры для подготовки поверхности перед покрытием (обезжиривания и травления). Такие барабаны допускают применение высокой *D* и автоматизацию процесса путем создания поточных линий.
Я. Лапин

11926. Фильтрация в гальванотехнике. II—III. Штёккер (Die Filtration in der Galvanotechnik. Stöcker Erich), Metallwaren-Ind. und Galvanotechn., 1956, 47, № 11, 478—486; 1957, 48, № 1, 23—27 (нем.)

II. Рассмотрены материалы, применяемые в гальванотехнике для изготовления фильтрующих перегородок (асбест, бумага и др.), и вспомогательные в-ва, облегчающие фильтрацию (кизельгур, активированный уголь, асбест).

III. Рассмотрены различные типы фильтров, применяемые в гальванотехнике (рамные, колонные, складчатые и т. д.). Сообщение I см. РЖХим, 1957, 69391.
В. Реутский

11927. Подводка тока к гальваническим ваннам. III. Холл (III. Plating tank wiring. Hall Nathaniel), Metal Finish. Guidebook-Directory, 1956, 24. Westwood, N. J. Finish. Publ. Inc., 1955, 74—77 (англ.)

Описаны различные электрич. схемы гальванич. ванн и рассматриваются условия их применения в зависимости от напряжения генератора и нагрузки ванны и отмечаются их преимущества и недостатки. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 45183. З. Соловьева

11928. Новое в процессе электроосаждения алюминия. Херитидж, Бамер (Recent developments in aluminium electrodeposition: a critical review. Heritage R. J., Balmer J. R.), Prod. Finish., 1957, 10, № 3, 54—58 (англ.)

Обзор. Рассматриваются способы электроосаждения Al, в частности из расплавов солей органич. и неорганич. к-т. Библ. 16 назв. З. Соловьева

11929. Фторохлористые электролиты для электролиза кремнезема. Вайна (Bagni fluoclorurati per la elettrolisi della allumina. Vajna A.), Mettalurgia ital., 1957, 49, № 2, 124—126 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Приводятся результаты исследования некоторых физ.-хим. свойств фторохлористых электролитов (ФХЭ) для электролиза кремнезема с целью их применения в электролизерах обычного типа. Показано, что ФХЭ обнаруживают ряд более благоприятных свойств по сравнению с ваннами, содержащими только фтор. Ванна на основе криолита с добавкой 10—15% NaCl имеет более высокую электропроводность, меньшую плотность, более низкое значение поверхностного натяжения и др. Однако значительно более низкая вязкость и, прежде всего, меньшая растворимость кремнезема, пропорциональная содержанию NaCl, делают весьма сомнительной эффективность применения ФХЭ в обычных электролизерах для получения алюминия. Я. Лапин

11930 П. Электрод для щелочных аккумуляторов (Elektrode til alkaliske akkumulatorer) [Accumulatoren-Fabrik A.-G.]. Датск. пат. 80089, 7.11.55

Патентуется электрод для щел. аккумуляторов, на электрохимически инертный носитель которого наносится путем спекания слой металла, отличающийся тем, что либо поверхность носителя делают шероховатой без последующего электропокрытия, либо (если на поверхность металлич. носителя влияют происходящие в аккумуляторе электрохимич. процессы зарядки или разрядки) ее делают шероховатой после предварительного электропокрытия. М. Голомбик

11931 П. Электролиз воды. Мацуи, Савамори (水の電解方法. 松井正好,澤守弁一) [本多電機株式會社, Хонда дэнки кабусики кайся]. Японск. пат. 1311, 25.02.56

Для предотвращения коррозии железных электродов, применяемых при электролизе воды и для увеличения продолжительности их срока службы, к щел. электролиту добавляют LiOH. Пример. В качестве электролитов использовали р-р KOH (уд. 1,25) и тот же р-р, насыщ. LiOH (40 *г/л*). Аноды — железные пластины. В обоих случаях $D = 2,5$ *а/дм*^{2}, время электролиза 100 час., т-ра 100°. Потеря в весе анода, которым пользовались для проведения электролиза в р-ре KOH, равна 0,212 *г*, а анода, которым пользовались для проведения электролиза в электролите с добавкой LiOH, 0,0297 *г*. В. Зломанов

11932 П. Изготовление никелированных электродов, применяемых при электролизе воды. Яно (水電解槽用電鍍電極板の製造法·矢野友三郎) [昭和電工株式會社, Сёва дэнко кабусики кайся]. Японск. пат. 2273, 5.04.55

При обработке никелированного анода в р-ре роданидов никель растворяется и р-р быстро становится непригодным для его дальнейшего использования. Так, напр., при обработке такого никелированного анода в 20%-ном водн. р-ре NH_4SCN в электролизере с диафрагмами при $D = 20$ *а/дм*^{2} (катод — Pb-пластинка) содержание никеля в р-ре через 100 час. будет равно 10 *г/л*. Р-р NH_4SCN с такой конц-ией Ni становится непригодным. Но если этот отработанный р-р подогреть до 50°, оставить на сутки в покое, удалить избыток NH_3 и добавками HCl довести pH р-ра до 5,3, то его можно использовать для никелирования катодов, применяемых при электролизе H_2O. В этом случае в качестве катода используют Fe-пластинку, а в качестве анода — Ni-пластинку. В. Зломанов

11933 П. Метод непрерывного получения ClO_2. Киёхара, Хотта (二酸化鹽素ガスの連續製造法. 清原梓三, 堀田良男) [保土谷 化學工業株式會社, Ходогая кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 3672, 30.05.55

Ванна для получения ClO_2 имеет анодное, катодное и центральное пространства. Анодное пространство отделено от центрального диафрагмой из анионообменной смолы, катодное — диафрагмой из катионообменной смолы. Катод — железный, анод — пористый, графитовый. Анодное пространство снабжено холодильником. Р-р $NaClO_3$ наливают в центральное пространство, конц. р-р $HClO_3$ — в анодное, р-р NaOH — в катодное. Во время электролиза через анолит или пористый анод пропускают HCl (газ). Р-ция идет по ур-нию: $2NaClO_3 + 4HCl \rightarrow 2NaCl + 2ClO_2 + Cl_2 + 2H_2O$. Кол-во пропускаемого HCl таково, что конц-ия $Cl_2 \leqslant 10\%$. При данном методе непрерывно получается газ с высоким содержанием ClO_2 и Cl_2. В катодном пространстве получается NaOH, не содержащий NaCl. М. Гусев

11934 П. Метод травления железа и извлечения травильного вещества. Миллер (Method of pickling iron and recovering pickling agent. Miller Clark O.) [Cleveland Industrial Research, Inc.]. Пат. США 2720472, 11.10.55

Патентуется процесс травления черного металла в водн. р-ре, содержащем $KHSO_4$ или $NaHSO_4$. В ванне образуется $NaSO_4$ или H_2SO_4 и $FeSO_4$. pH р-ра увеличивают по меньшей мере до 7 добавками NH_4OH, превращающими $FeSO_4$ и K_2SO_4 или Na_2SO_4 в FeO и KNH_4SO_4 или $NaNH_4SO_4$, последние два в-ва превращают в $KHSO_4$ или $NaHSO_4$ и возвращают обратно в процесс. Е. З.

11935 П. Электролитическая ванна из расплавленной соли для травления. Уэбстер, Томас (Electrolytic fused salt cleaning bath. Webster Hugh Graham, Thomas Ray W.) [J. H. Shoemaker]. Пат. США 2732339, 24.01.56

Патентуется конструкция электролитич. ванны для травления металлов в расплавленном солевом электролите. Ванна представляет собой открытый сосуд, имеющий двойные стенки, внутренняя из которых служит нагревательным элементом. На верхних противоположных бортах ванны укреплены изолированные от корпуса две катодные штанги. Травление деталей производится на катоде или попеременно на катоде и аноде. Детали загружаются в перфорированную металлич. корзину, которая подвешивается в ванну посредством спец. приспособления, осуществляющего одновременно электрич. контакт с электрич. штангой на борту ванны. Приспособление состоит из коромысла, поддерживающего корзину и имеющего две скобы для вытаскивания корзины из ванны, и двух хомутиков, состоящих из металлич. полос и соединенных между собой. Нижние части хомутиков соединяются с коромыслом при помощи болтов, в то время как верхние осуществляют контакт со штангой. Место соединений хомутиков с коромыслом находится ниже уровня расплава. Хомутики периодически заменяются новыми вследствие коррозии их в расплаве. Анодом является сама ванна или специально введенные перфорированные и не имеющие горизонтальных плоскостей металлич. сетки (одна или несколько). При дополнительном введении анодов в ванну необходимо обеспечение достаточного расстояния между ними и хомутиками, в противном случае ток проходит между ними, минуя корзину с деталями.
З. Соловьева

11936. П. Методы получения покрытий из свинцово-оловянного сплава (Methods of forming lead-tin alloy surface layers, and articles provided with such surface layers) [Napier & Son, Ltd. D.]. Англ. пат. 730090, 18.05.55

Последовательные слои олова и свинца осаждаются при попеременном погружении изделия в электролиты, содержащие соответственно соли Sn и Pb и контактный элемент, поляризующийся положительно в соответствующем р-ре по отношению к Pb и Sn при наличии электрич. контакта между ним и изделием. Полученные осадки превращаются в сплав термич. обработкой изделий при т-ре ниже т-ры плавления обоих металлов и образующегося сплава. Слой Sn предпочтительнее осаждать первым. Оловянным электролитом может служить р-р Na_2SnO_3 и щелочи, свинцовым — р-р $Pb(BF_4)_2$. Контактным элементом может быть Al или его сплавы. Термич. обработка производится при 140° в течение 2 час. В. Ельцов

См. также: Перенапряжение MnO_2-электрода 10723. Влияние посторонних в-в на поверхность электродов 10704. Изучение диффузии в электролизере 11128. Анодное растворение Cu в H_3PO_4 10708. Механизм анодного выделения кислорода 10718. Электровосстановление: анионов 10719; персульфатов 10720. Электрохимия органич. соединений 10721.

КЕРАМИКА. СТЕКЛО. ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА. БЕТОНЫ

Общие вопросы

Редакторы *П. П. Будников, С. И. Горелкина, А. С. Пантелеев*

11937. Химия и технология силикатов в Китае. Будников П. П., Барзаковский В. П., Вестн. АН СССР, 1957, № 2, 74—79

11938. К вопросу разложения циркона в присутствии $CaCO_3$. Воронков Г. Н., Медведовская Э. И., Тр. Гос. исслед. электрокерам. ин-та, 1957, вып. 2, 109—113

Методами термич. и петрографич. анализов исследовано взаимодействие тонкоизмельченных $ZrSiO_4$ и $CaCO_3$ при обжиге в лабор. условиях. В качестве исходных материалов были использованы обезжелезнённый $ZrSiO_4$, содержащий 88,3% $ZrSiO_4$, и мел, содержащий 96,4% $CaCO_3$. Установлено что в процессе обжига смеси $ZrSiO_4$ и $CaCO_3$, в которую $ZrSiO_4$ и $CaCO_3$ вводились в мол. соотношении 1 : 2, в интервале т-р 1000—1260° происходит разложение $ZrSiO_4$. При термич. анализе начало разложения отмечается эндотермич. эффектом в области т-р 915—1080°. Первые признаки разложения $ZrSiO_4$ в смеси обнаружены петрографич. анализом при обжиге образцов до 1000°, а в образцах, обожженных до 1260°, установлено полное разложение $ZrSiO_4$, сопровождающееся образованием твердого р-ра ZrO_2-CaO и двухкальциевого силиката, близкого по своим показателям преломления к β-$2CaO \cdot SiO_2$ Г. Масленникова

11939. Связующая способность бентонита Райястана. Сомаяджулу, Нинджхаван (Bonding characteristics of Rajasthan bentonite. Somayajulu B. V., Nijhawan B. R.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, A16, № 6, 265—268 (англ.)

Изучены связующие характеристики бентонита Райястана с целью применения его в формовочных смесях литейного произ-ва. В. Злочевский

11940. О разжижении шликеров из силикатных глинистых и прочих минералов. Диц, Гауглиц, Швите (Über die Verflüssigung von Schlämmen silikatischer Tonminerale und anderer mineralischer Schlämme. Dietz K., Gauglitz R., Schwiete H. E.), Ziegelindustrie, 1957, 10, № 11, 353—359 (нем.)

Изучалось разжижающее действие некоторых минер. или органич. поликислотных солей (NaOH, Na_2CO_3, Na_2SiO_3, $Na_5P_3O_{10}$, Na-цитрат, Na-карбоксиметилсахароза, Na-карбоксиметилцеллюлоза, Na-моновинилсульфат, Na-поливинилсульфонат) на шликеры каолинита, монтмориллонита, иллита, мусковита, гидраргиллита, брусита, кремнезема, извести. Измерялся предел текучести шликеров при разных конц-их разжижающей добавки. Действие последней не зависит от наличия ионов OH. Ионы Na также мало влияют на разжижение. Доминирующую роль в разжижении играют анионы. Разжижающее действие анионов сперва увеличивается с длиной мол. цепочек, т. е. со степенью полимеризации, но затем сменяется коагуляционным действием при высокой степени полимеризации, напр.: триполифосфат действует разжижающе, а остальные полифосфаты оказывают коагулирующее действие на монтмориллонит. Разжижающее действие зависит от величины зерен минерала: фракция <2μ монтмориллонита разжижалась легче, чем фракция 7—15μ. Авторы установили, что разжижающие анионы адсорбируются и химически связываются на глинистых минералах, на поверхности которых, вероятно, образуется комплексное соединение или даже нормальная соль из аниона разжижающего агента и катионов Al^{3+}, Si^{4+}, Ca^{2+} минерала. Смачивающие поверхностно-активные агенты с хим. структурой, подобной поликислотам, имеют также разжижающее действие. А. Говоров

11941. Действие соды на глину. Дал (De inwerking van soda op klei. Dal P. H.), Klei, 1957, 7, № 3, 91—111 (гол.)

Исследовалось действие Na_2CO_3 на глину, состоящую из $CaCO_3$ 6,8%, гумуса 1,6%, катионов 19,4 *мэкв* на 100 *г*. Установлено, что р-ция глины с Na_2CO_3 является р-цией нейтр-ции по схеме: CaH — глина +

$+ Na_2CO_3 \rightarrow$ Ca—Na — глина $+ NaHCO_3$; с одним Na_2CO_3 полная пептизация не может быть достигнута; степень пептизации зависит от величины начальной pH глины, причем глина, находящаяся в равновесии с $CaCO_3$ и CO_2 воздуха, содержит интермицеллярную жидкость с pH 8,35, а щел. глина приобретает те же технологич. свойства от добавленного NaOH, что и кислая глина от добавления Na_2CO_3. К. Герцфельд

11942. Свойства и возможности использования глины месторождения Боркен. Лахман (Eigenschaften und Verwendungsmöglichkeiten Borkener Tone. Lachmann P.), Euro-Ceramic, 1957, 7, № 3, 49—52, 54—55 (нем.)

11943. Новые месторождения глин для графитовых тиглей в ГДР. Фрейденберг, Бейер (Einheimische Tone für Grafittiegelmassen. Freudenberg Karl, Beier Eberhard), Silikattechnik, 1957, 8, № 7, 266—267 (нем.; рез. русск., англ.)

Установлена пригодность глин месторождений Гуттау, Вайдмансхейм и Брандис для изготовления графитовых тиглей. А. Говоров

11944. К вопросу о современном состоянии проблемы синтеза слюды за рубежом. Дибров В. Е. В сб.: Пьезооптич. кристаллосырье. № 1. М., 1956, 195—207

11945. Свойства тальков, используемых в керамической промышленности СССР. Аветиков В. Г., Белинская Г. В., Зинько Э. И., Тр. Гос. исслед. электрокерам. ин-та, 1957, вып. 2, 71—82

Описываются свойства тальков Онотского, Шабровского, Миасского месторождений, широко используемых в керамич. пром-сти. Приводятся данные хим., термографич. и петрографич. анализов этих тальков, а также данные по исследованию их кинетики спекания. Г. Масленникова

См. также: Определение Al в глинах 10982. Труды советских ученых в области силикатов 10218

Керамика

Редакторы *С. В. Глебов, С. И. Горелкина, В. В. Клыкова*

11946. Рентгенографический контроль качества керамических материалов. Пейлен (X-rays control quality of ceramic materials. Palen Vern W.), Ceramic. Forum, 1957, 24, № 2, 6—7 (англ.)

Описано применение рентгеноспектрографа для измерения толщины (0,025—0,038 *мм*) покрытия из силиката бария на нержавеющей стали. Для этой цели получают спектрограмму после отражения рентгеновского луча от стали с покрытием. Толщину определяют путем сравнения интенсивности пиков железа с интенсивностями этих же пиков на эталонной спектрограмме. Различия в форме и величине пиков на спектрограмме, полученной со смеси титаната бария с двуокисью титана, позволяют отличить смеси, обожженные при 1240 и 1260°. В произ-ве изоляторов важную роль играют полевые шпаты, состав которых определяет свойства изоляторов. Рентгеноспектрографич. анализ позволяет определять содержание Ca, Mg, Al, K и следы таких элементов, как W, Ru, Cu и Fe. Этим методом определено содержание Zn, Pb, Ca, Si и Al в изоляторах, применяемых в качестве автомобильных свечей. При определении Si и Al использовали кристалл этилендиамин-*d*-тартрата, а при определении остальных элементов — кристалл фтористого лития. С помощью рентгеноспектрографич. метода определены составы Ca-, S-, Cl-, Si-, Al- и Mg-стекол с использованием газонаполненного пропорционального счетчика, а Sb-, Ag-, Zn-, Ba-, As-, Fe- и Zr-стекол с использованием сцинтилляционного счетчика. В. Кушаковский

11947. Изучение окисления чистого порошка карбида. Судзуки (炭化粉珪末素の酸化に關する研究. 鈴木弘茂), 窯業協會誌, Ёгё кёкайси, J. Ceram. Assoc., Japan, 1957, 65, № 736, 88—93 (японск.; рез. англ.)

Исследование скорости окисления порошка зеленого SiC с размером частиц 13,4 μ или 21,6 μ проводилось в струе сухого O_2 при давл. 1 *атм* в течение ~ 50 час. в интервале т-р 810—1400°. Испытания показали, что скорость окисления с т-рой растет по эмпирич. ур-нию: $\{R_0(1-\sqrt{1-x})\}^N = Kt$, где x — скорость окисления; t — время; R_0 — средний радиус зерна; N и K — постоянные. При т-ре $<1200°$ $N = 1{,}7—1{,}5$, при 1300—1400° $N = \sim 2$. При рентгенографич. изучении продуктов р-ции найдено, что образовавшаяся SiO_2 при т-рах $>1350°$ находится в форме кристобалита, а $<1200°$ в виде геля. И. Михайлова

11948. Некоторые данные об электропроводности порошка карбида кремния. Шишман Д. В., Тр. Гос. исслед. электрокерам. ин-та, 1957, вып. 2, 121—133

Приводятся результаты исследования элекропроводности порошка SiC. Электропроводность определялась измерением падения напряжения на порошке при разных значениях протекающего через него электрич. тока при различных давлениях на порошок. Для исследований были использованы порошки SiC различной крупности. Показано, что для исследованных порошков SiC, электропроводность которых в линейной области различалась в сотни и тысячи раз, возрастание электропроводности начиналось при градиентах напряжения в пределах от 1 до 10—20 *в/см*. Установлено, что при уменьшении крупности порошка коэф. нелинейности уменьшается (нелинейность усиливается) при больших и остается неизменным или несколько возрастает при малых плотностях тока. Относительные изменения коэф. нелинейности при изменении крупности порошка не превышали ±5%. Рассматривается влияние сопротивления порошка SiC на характеристики нелинейных вилитовых и тиритовых сопротивлений. Г. Масленникова

11949. Исследование структуры пористой керамики. Беркман А. С., Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 6, 937—941

В результате исследования структуры пористой керамики установлено, что размер единичных максим. пор не характеризует структуру материала и не определяет в частности его проницаемости, которая зависит от распределения пор в материале по их размерам. Пористый материал при заданной пористости рекомендуется оценивать посредством вычисления среднего эффективного размера пор и кол-ва их на единице площади. Для полной характеристики структуры и объяснения связанных с нею свойств пористой керамики необходимо строить кривые распределения объемов пор по их размерам. Для определения этих величин предложен простой прибор и способ определения путем вдавливания ртути при давл. < 1 *атм*. По этому методу определяют поры диаметром от 2—4 *мм* до 5—8 μ. Определение более мелких пор производится при высоких давлениях на поромерах известных конструкций. Приведенные кривые распределения размеров пор от *мм* до десятков Å дают представление о структуре пористой керамики. Г. Масленникова

11950. Использование гидроциклона для очистки глин. Жабоклицкий (Zastosowanie hydrocyklonu do oczyszczania glin. Zaboklicki Woj-

ciech), Szkło i ceram., 1957, 8, № 7—8, 205—208. (польск.)

В Институте промышленности стекла и керамики (ПНР) были проведены предварительные опыты, перенесенные затем в промышленную обстановку на фаянсовые з-ды во Врацлаве, по обогащению на гидроциклоне (ГЦ) отвалов глин с рудника «Болько» в окрестностях г. Болеслава (Нижняя Силезия). В результате опытов обогащения на ГЦ был получен концентрат, приближающийся по качеству к лучшей болеславской глине (BA/S), используемой в фаянсовом произ-ве: остаток на сите 10 000 *отв/см²* снизился с 22 до 0,47—0,53%, огнеупорность концентрата 1720°, степень белизны при т-ре обжига 1200° 67%, мушки на черепке не обнаружено. Дальнейшие работы над использованием ГЦ для обогащения глин направлены на предохранение стенок от износа при помощи обкладки их резиной. С. Глебов

11951. Фотоэкран для нанесения рисунка на керамику. Диккинсон (Photoscreens for stencilling ceramics. Dickinson Thomas A.), Ceramics, 1957, 9, № 100, 22—23 (англ.)

Рекомендуется использовать фотографич. способ нанесения рисунка на керамику. Кратко описывается технология этого процесса. Г. Масленникова

11952. Свойства фаянсовых масс на основе доломита. Деплю (Propriétés des pâtes de faience à base de dolomie. Deplus C.), Ind. céram., 1957, № 488, 222—229. Discus., 230—231 (франц.)

Проведено исследование свойств фаянсовых масс на основе французского доломита (Д) с низким содержанием щелочей. Хим. состав Д (в %): SiO_2 2,10, CaO 31,80, MgO 19,45, $K_2O + Na_2O$ 0,38, примеси Al_2O_3, TiO_2, Fe_2O_3, п. п. п. 45, 93. Остальными компонентами массы были прованская глина и немурский песок. Составы варьировали в следующих пределах: глина 35—74%, песок 0—65%, Д 0—37%; т-ры обжига были 900, 1000, 1100, 1200°. На образцах определяли тепловое расширение, механич. прочность, водопоглощение, усадку; на лучших образцах проводили испытание на старение (по нормам США) и возможность глазурования типовыми глазурями. Наилучшие результаты были получены на составах (в %) из: глины 50—70, песка 15—35 и Д 8—20, обожженных при 1050—1100°, т. е. при т-рах на 200° ниже, чем у полевошпатных фаянсов. Полученные изделия обладают повышенной механич. прочностью, малой чувствительностью к старению, хорошо глазуруются. Ввиду дешевизны Д во Франции его применение в произ-ве фаянса (в первую очередь твердого фаянса, обожженного при пониженной т-ре) представляет существенный интерес. В. Злочевский

11953. Плотные керамические изделия с низкой огневой усадкой. Эйкбаум, Смок (Dense ceramic bodies of low firing shrinkage. Eichbaum Barlane R., Smoke Edward J.), Ceramic Age, 1957, 69, № 1, 22—27 (англ.)

Проблема получения точных керамич. деталей (отклонение в размерах ±0,025 *мм*) может быть решена путем разработки керамики с нулевой усадкой. Для этого в составе массы необходимо иметь кристаллич. фазу, которая в процессе обжига увеличивалась бы в объеме в такой степени, чтобы скомпенсировать величину огневой усадки; в качестве такой фазы был выбран α-сподумен (С), уд. вес которого при нагревании изменяется с 3,2 до 2,4 *г/см³*. Образцы из 100% С оказались непригодными из-за высокой пористости. Изучены 2-компонентные составы 60—70% С с 40—30% $PbO \cdot 2SiO_2$ (I) или с 40—30% $Pb(BO_2)_2$ (в качестве флюсующих добавок) и 3-компонентные составы 47,5—70% С с 30—50% I и 5% комовой глины; т-ры обжига варьировали в пределах 600—1190°. Рентгеноструктурный анализ показал, что 2-компонентные составы с I спекаются в области т-р 1120°; при этом они состоят в основном из β-С; таким образом, расширение, вызванное полиморфным превращением, происходит при относительно низкой т-ре. Образцы, содержащие $Pb(BO_2)_2$, спекаются в области еще более низких т-р (600°), при которых превращения α-С в β-С, однако, еще не происходит. Добавка глины ведет к увеличению усадки. Лучшие результаты получены с составом (60% α-С, 40% $PbO \cdot SiO_2$) при т-ре обжига 1100°: расширение 0,1%, водопоглощение 0%. Дополнительно было изучено влияние давления прессования в интервале 1400—5200 *кг/см²* при т-рах обжига 1060, 1080 и 1100°. В. Злочевский

11954. Керамические материалы. Кёниг, Смок (Ceramics and refractory materials. Koenig John H., Smoke Edward J.), Mech. Engng, 1957, 79, № 8, 725—727 (англ.)

11955. Термодиффузионные токи в фарфоре. Костюков Н. С., Тр. Гос. исслед. электрокерам. ин-та, 1957, вып. 2, 53—66

Приводятся результаты исследования термотоков в фарфоре, оконном стекле и керамике из титаната бария — в материалах с ионной проводимостью. Возникновение токов при высокой т-ре рассматривается как следствие термодиффузионных и диффузионных явлений. Для названных материалов установлены зависимости термодиффузионного тока от т-ры, от времени при различных т-рах и от градиента т-ры. На основе теоретич. положений диффузии и термодиффузии рассматриваются полученные эксперим. данные и дается их математич. анализ, отображающий качеств. сторону исследованного явления. Г. Масленникова

11956. Критические соображения по вопросу определения прочности на растяжение по норме Союза немецких электротехников 0335/756 § 7 для керамических изоляторов. Пахман (Kritische Betrachtung zur Ermittlung der Zugfestigkeit nach VDE 0335/756 § 7 für keramische Isolierstoffe. Pachmann Gerfried), Silikattechnik, 1957, 8, № 5, 190—194 (нем.; рез. англ., русск.)

Воспроизводимость результатов определения предела прочности при растяжении возможна лишь при равномерном распределении силовых линий в поперечном сечении образца. Хрупкость фарфора требует особенно точной симметричности формы образцов для измерения предела прочности на растяжение. Их асимметричность определялась измерением, при помощи телеобъектива, угла между осями двух конусов, составляющих образец. Предел прочности при растяжении падает при увеличивающемся значении этого угла, причем у глазурованных образцов она всегда выше, чем у неглазурованных. Изучение распределения силовых линий оптич. методом на моделях из органич. стекла «плексиглас» показывает, что требуемая стандартом точность размеров образцов недостаточна, чтобы обеспечить одноосную симметричность в распределении силовых линий, что и объясняет разбросанность результатов при кол-ве образцов, ограниченном до 5. Нужно либо производить испытания на бо́льшем кол-ве образцов, либо употреблять образцы с углом асимметричности, не превышающем 30′. А. Говоров

11957. Легирование поверхности керамических масс парами алюминия. Эйпельтауэр, Байер (Oberflächenveredelung keramischer Massen mit dampfförmigem Aluminium. Eipeltauer E., Bayer G.), Radex Rundschau, 1956, № 7, 354—362 (нем.; рез. англ., франц.)

Изучено действие паров Al на фарфор, кремнезем (тридимит, кварцевое стекло), растворимое стекло (25 ч. Na_2O + 75 ч. SiO_2 + вода), каолин, циркон,

стекло и шамот. Р-ции проводили в форфоровой трубе, закрытой с обеих сторон резиновыми пробками с трубками, и помещенной в горизонтальную силитовую печь. Испытуемые керамич. массы и Al помещали в фарфоровые лодочки, которые ставили в фарфоровую трубу. Сквозь трубу пропускали очищ. от O_2 и H_2O водород со скоростью 20 *л/час*. Продолжительность каждого опыта составляла 0,5—4 часа. Фарфор не претерпевает заметных превращений при 1300° в токе водорода. Однако в присутствии паров Al фарфоровая труба и лодочка покрывались черным, чрезвычайно твердым слоем, прочно соединенным с металлом. При исследовании под микроскопом фарфоровой лодочки (63,0% SiO_2, 34,8% R_2O_3, 1,3% CaO, 1,0% щелочей), разъединенной расплавом Al при 1250°, были обнаружены следующие слои: непрореагировавший, грубозернистый и тонкозернистый. Измерения микротвердости показали, что непрореагировавший слой имеет твердость 410—430 *кг/мм²*, тонкозернистый 715—740 *кг/мм²* и грубозернистый 1020—1080 *кг/мм²* для светлых и 530—550 *кг/мм²* для темных зерен. Микротвердость Si равна 562—568 *кг/мм²*. Определения микротвердости проводили при нагрузке в 26 *г*. Рентгенофазовый анализ показал, что реакционный слой состоит из корунда и Si. Авторы считают, что р-ция протекает по ур-нию: $3SiO_2 + 4Al \rightarrow 2Al_2O_3 + 3Si$. Рассматривается действие паров Mg на керамич. массы. Отмечается, что давление паров Mg значительно выше давления паров Al, и поэтому р-ции с парами Mg протекают при более низких т-рах. Р-ция с кремнеземом протекает по ур-нию: $2Mg + SiO_2 \rightarrow 2MgO + Si$. Подробнее изучено взаимодействие паров Al с плавленым и фриттованным каолином. Влияние т-ры и продолжительности р-ции на толщину образующегося слоя исследовалось на перлах каолина. Толщина реакционного слоя увеличивается с повышением т-ры и удлинением времени р-ции. В поверхностном слое рентгенофазовый анализ обнаруживает корунд, муллит, Si и не обнаруживает Al. Микротвердость внешней зоны равна 960—1040 *кг/мм²*, что значительно выше микротвердости внутренней зоны, равной 580—590 *кг/мм²*. Щелочи, H_2SO_4 и H_3PO_4 не реагируют с внешним слоем, однако плавиковая к-та слабо его разъедает. Поверхностный слой очень медленно окисляется кислородом воздуха при 1200°. Пористость изделий из каолина, обработанных парами Al, очень незначительна. Если изделия из спеченного каолина после 24 час. нахождения в воде прибавляют в весе 16%, то такие же изделия, обработанные парами Al, после 192 час. прибавляют в весе в тех же условиях всего 2%. В. Кушаковский

11958. **Цирконовый фарфор. Туманов С. Г., Воронков Г. Н., Масленникова Г. Н., Титова В. Г.**, Тр. Гос. исслед. электрокерам. ин-та, 1957, вып. 2, 14—20

Приводятся результаты исследования нового фарфорового материала на основе Zr с использованием в качестве плавня полевого шпата без дополнительного введения кварца. Zr-фарфор характеризуется следующими основными показателями: $\sigma_{изг}$ 1350—1400 *кг/см²*, $\sigma_{разр}$ 450—600 *кг/см²*, $\sigma_{удар}$ 1,8—3,0 *кг см/см²*, термостойкость 200—220°, коэф. термич. расширения в интервале т-р 20—200° $3{,}4 \cdot 10^{-6}$, *E* 1 150 000 *кг/см²*, электрич. прочность (эффективная) 30—35 *кв/мм*, т-ра обжига 1320—1380°. Zr-фарфор обладает широким интервалом спекшегося состояния, и обжиг его не вызывает каких-либо осложнений по сравнению с обжигом обычного высоковольтного фарфора. Петрографич. анализом установлено, что основная масса Zr-фарфора представлена муллитом, стеклом и тонкозернистым Zr, не растворившимся и не прореагировавшим с другими компонентами. Присутствие кристаллов Zr благоприятно сказывается на уплотнении структуры черепка и, следовательно, на улучшении его механич. характеристик. Zr-фарфор как один из высокопрочных материалов рекомендуется для изготовления высоковольтных изоляторов, к которым предъявляются повышенные требования в отношении механич. прочности. Г. Масленникова

11959. **Разработка изоляторной массы для производства автосвечей. Виноградов, Чеховская** (Opracowanie tworzywa izolatorowego do produkcji świec samochodowych. Winogradow Leon, Czechowska Zofia), Szkło i ceram., 1957, 8, № 7—8, 199—205 (польск.)

Разработана рецептура изоляторной массы для автосвечей из местных материалов. В качестве сырья использованы технич. глинозем (97,2% Al_2O_3), трижды обожженный при 1450°, и ярошовская огнеупорная глина (32,5% Al_2O_3, огнеупорность 1750°), и в качестве добавок — чистый мрамор из Славинович и магнезит из Нижней Силезии. Состав наилучшей массы марки B, внедренной в промышленное произ-во (в вес. %): глинозем 58, глина 30, мрамор 4,5, магнезит 5,4, изоляторный бой 2,1. Характеристика массы B: полная усадка 18,7 %, $_{удара}$2,6 *кг см/см²* $\sigma_{изг}$1100 *кг/см²*, об. в. 3,26 *г/см³*, пористость общая 8,6%, кажущаяся 0,01%; термостойкость — при разнице т-р 280° трещин на изоляторах не отмечено; электрич. свойства (по советскому ГОСТ 2043-54): пробивное напряжение 32 *кв*, сопротивление изолятора при 20° $3{,}6 \cdot 10^{12}$, при 800° $1{,}0 \cdot 10^{4}$ *ом · см*. С. Глебов

11960. **Исследование керамических материалов на основе сподумена. Туманов С. Г., Масленникова Г. Н.**, Тр. Гос. исслед. электрокерам. ин-та, 1957, вып. 2, 83—92

Приводятся результаты исследования сподумена как сырьевого материала для электрокерамич. пром-сти и его влияния на основные свойства высоковольтного фарфора (ВФ). Установлено, что введение небольших добавок сподумена в состав ВФ вызывает значительное снижение его т-ры спекания (примерно на 70°). Механич. и электрич. прочности остаются в пределах значений этих показателей для обычного ВФ. Показано, что на основе использования сподумена могут быть получены керамич. материалы с термостойкостью, превышающей 800°. Свойства одного из сподумен-содержащих материалов (сподумена 40%) характеризуются показателями: термостойкостью 550°, $\sigma_{изг}$ 850 *кг/см²*, коэф. термич. расширения $1{,}7 \cdot 10^{-6}$ в интервале т-р 20—100°, т-ра спекания 1320°, интервал спекшегося состояния 40°. Высокая термостойкость этих материалов объясняется образованием новой кристаллич. фазы β-сподумена, характеризующегося отрицательным коэф. термич. расширения. Особенностью сподуменсодержащих материалов является их повышенная чувствительность к режиму охлаждения. На примере материала с 40% сподумена показано, что плотный спекшийся материал может быть получен лишь при создании высоких скоростей охлаждения в интервале т-р 1320—1200°, т. е. в области т-р кристаллизации литийсодержащей стеклофазы. Г. Масленникова

11961. **Усовершенствование процесса обжига в туннельных печах электроизоляторной промышленности. Голянов А. Н.**, Тр. Гос. исслед. электрокерам. ин-та, 1957, вып. 2, 113—121

Приводятся результаты работы, проведенной на туннельных печах одного из электроизоляторных з-дов, по изысканию методов и средств ликвидации расслоения газовых потоков в рабочем канале печи, вызывающих перепад т-р между верхом и низом сад-

ки; по исследованию возможности применения сосредоточенной подачи топлива в зону высоких т-р с поддержанием стабильного расхода топлива в единицу времени; по применению автоматич. регулирования процесса обжига с одного участка печи. Положительное решение поставленных задач позволило более рационально использовать тепло газов в зонах подогрева и выдержки, снизить т-ру на первой позиции печи до 220°, уменьшить на 55% потери тепла с отходящими газами в атмосферу, устранить растрескивание полуфабриката, которое возникло вследствие резкого повышения т-ры при вводе вагонеток в печь. Примененная система подачи нагретого воздуха из зоны охлаждения в зону сосредоточенной подачи топлива позволила использовать низкокалорийный генераторный газ. Автоматич. регулирование дало возможность стабилизировать температурный и газовый режим по всем зонам печи и, как следствие этого, существенно улучшить качество изделий.

Г. Масленникова

11962. **К вопросу интенсификации электрических испытаний высоковольтных установочных деталей из радиокерамики в массовом производстве. Аладьев А. Т.,** Тр. Гос. исслед. электрокерам. ин-та, 1957, вып. 2, 141—148

11963. **Природа проводимости титансодержащих керамических материалов. Машкович М. Д.,** Тр. Гос. исслед. электрокерам. ин-та, 1957, вып. 2, 92—100

Приводятся результаты исследования природы проводимости двуокиси титана и титансодержащих материалов, близких по составу к титанатам Ca, Sr, Ba, Zn, ортотитанату Mg и тетратитанату Ba, в области т-р 500—800° при напряженности электрич. поля 30—10 *в/см*. Метод исследования основан на проверке соблюдаемости закона Фарадея. Электролиз проводился по способу, сочетающему элементы весового и титрационного анализов. В результате работы подтверждено, что TiO_2 является преимущественно электронным проводником, ионная же составляющая обусловлена только наличием примесей. Для образцов из $CaTiO_3$, $SrTiO_3$ и $4TiO_2 \cdot BaO$ установлена практически 100%-ная электронная проводимость. Электролиз $BaTiO_3$ показал иные результаты, связанные с участием в проводимости незначительного кол-ва ионов кислорода. Для $ZnTiO_3$ и Mg_2TiO_4 установлен смешанный характер проводимости. Отличие в характере проводимости исследованных титанатов связывается с их различной кристаллич. структурой.

Г. Масленникова

11964. **Двойные окислы со слоистой структурой, родственной структуре перовскита. I. Структура и электрические свойства $Bi_4Ti_3O_{12}$ и его применение как диэлектрика. Поппер, Радледен, Инглс** (Double oxides with layer structures related to perovskite I. Structure and electrical properties of $Bi_4Ti_3O_{12}$ and its application in dielectrics. Popper P., Ruddlesden S. N., Ingles T. A.), Trans. Brit. Ceram. Soc., 1957, 56, № 7, 356—365 (англ.)

При спекании смеси окислов Bi и Ti в соотношении $2Bi_2O_3 : 3TiO_2$ при 1100° получено соединение $Bi_4Ti_3O_{12}$. Вследствие летучести Bi_2O_3 при обжиге смесь помещали под тигель, где вместе со смесью находились дополнительные образцы, содержащие Bi. Диэлектрич. постоянная (ε) спеченных образцов при 1 *Мгц* равна 107, $\mathrm{tg}\,\delta$ равен 0,003. При замене части ионов Bi и $Bi_4Ti_3O_{12}$ на ионы La $\mathrm{tg}\,\delta$ уменьшается, однако ε падает до 40 при составе $La_{3,5}Bi_{0,5}Ti_3O_{12}$. Составы с высокой ε найдены в системе $BaTiO_3 - Bi_4Ti_3O_{12}$. Определены электрич. свойства смесей, содержащих 5, 15, 20, 30, 50 и 75 вес.% $Bi_4Ti_3O_{12}$. С оптимальными свойствами оказался состав, содержащий 85% $BaTiO_3$ + +15% $Bi_4Ti_3O_{12}$. Для приготовления образцов использовали $Bi_4Ti_3O_{12}$, изготовленный указанным выше способом, и $BaTiO_3$, спеченный при 1250°. Спекание смеси проводили при 1150°. ε смеси оптимального состава остается почти постоянной ($\varepsilon = 2100$) в интервале 20—100° и имеет пик ($\varepsilon = 2470$) $\sim$123°. $\mathrm{tg}\,\delta$ при частоте в 1 *кгц* и комнатной т-ре равен 0,02 и уменьшается с увеличением т-ры, достигая при 136° 0,004. Рентгенофазовый анализ показал, что смесь, содержащая 15% $Bi_4Ti_3O_{12}$, имеет куб. структуру типа перовскита. В образце, содержащем 50% $Bi_4Ti_3O_{12}$, куб. фаза сохраняется и появляется вторая фаза — $Bi_4Ti_3O_{12}$. Диэлектрик со свойствами, указанными выше, можно получить путем непосредственного спекания смеси, состоящей из $BaCO_3$, TiO_2 и Bi_2O_3 в соотношении, отвечающем составу: $BaTiO_3$ + 15% $Bi_4Ti_3O_{12}$. Изучены свойства материала, полученного путем предварительного обжига смеси окислов при 1000° и окончательного обжига образцов при 1100—1150°. ε и $\mathrm{tg}\,\delta$ таких образцов при 1 *кгц* равны соответственно 2350 и 0,01. Оптимальные электрич. свойства были у образцов, полученных из следующей смеси: 60% предварительно спеченной смеси Bi_2O_3, TiO_2, $BaCO_3$ и 40% смеси $BaTiO_3 + Bi_4Ti_3O_{12}$. ε таких образцов равнялась 2300 и в интервале 16—118° изменялась всего на ±1,5%. $\mathrm{tg}\,\delta$ увеличивается с увеличением частоты тока (при 1 *кгц* 0,02; при 1 *Мгц* 0,08). С понижением т-ры $\mathrm{tg}\,\delta$ уменьшается и составляет 0,004 при 136° и 1 *кгц*. Сопротивление при 130° составляет $2{,}10^{11}$ *ом.см.*

В. Кушаковский

11965. **Окисная полупроводящая керамика. Валеев Х. С., Машкович М. Д.,** Тр. Гос. исслед. электрокерам. ин-та, 1957, вып. 2, 20—39

Приводятся результаты исследования электрич. свойств (температурной зависимости проводимости, зависимости сопротивления от напряженности поля при постоянном и переменном напряжениях) двойных систем $Fe_2O_3 - ZrO_2$ и ZnO с добавками TiO_2, ZrO_2, Fe_2O_3 и Li_2O. Испытания производились с помощью обычной вольтамперной схемы на образцах в форме цилиндров диам. 1,0—1,8 *см*, толщиной 0,5—1,0 *см*, изготовленных прессованием и обожженных до 1300—1400° в силитовой печи. Установлено, что в пределах одной системы с ростом уд. сопротивления материала усиливается зависимость сопротивления от частоты. Зависимость уд. сопротивления от напряженности поля с ростом частоты сглаживается и в некоторых случаях при 15 *кгц* полностью исчезает. Энергия активации, определенная из температурной зависимости сопротивления в интервале т-р 20—100°, для всех исследованных составов снижается при переходе от 25 *кгц* к 15 *кгц*. Это снижение наиболее сильно проявляется у нелинейных материалов. Отмечено, что нелинейность материалов сочетается со сравнительно малой величиной их энергии активации. Показана возможность использования окисных полупроводников в качестве нелинейных элементов. Изготовленные методом горячего литья цилиндрич. объемные сопротивления длиной 250—400 *мм* и наружным диам. 55—40 *мм* характеризовались сопротивлением $10-10^8$ *ом*. Эти сопротивления выдерживают без перекрытия 90 *кв* импульсного напряжения и рассеивают до 200 *вт* активной мощности. Низкоомные дисковые (диам. 50—60 *мм*) нелинейные сопротивления устойчиво работают при высоких т-рах и импульсах тока до 10 000 *а*.

Г. Масленникова

11966. **Несущие материалы для электронагревателей. Вольф** (Trägermaterialien für elektrische Heizleiter. Wolf J.), Elektrizitätsverwertung, 1957, 31, № 12, 342—350 (нем.; рез. англ., франц.)

Обзор свойств и конструктивного оформления слюды, миканита и керамич. материалов, примене-

мых в качестве несущих элементов в электрич. приборах **и** печах. Способ получения искусств. листового миканита (samica) самика или (samicanit) самиканит (С) из отходов слюды, разработанный Bardet в 1941 г., осуществлен в промышленном масштабе в Швейцарии в Брейтенбахе. Листы С толщиной 0,04—0,1 *мм* могут иметь любую длину. Отличительным свойством С является способность не расщепляться даже после полного удаления связующего в-ва; в отличие от миканита С марки INOR при нагревании вовсе не выделяет летучих в-в. Для т-р $> 800°$ необходимо применять керамич. материалы (высококачественный шамот, силлиманит, кордиерит, муллит). Для сохранения требуемой диэлектрич. прочности при высоких т-рах и уменьшения взаимодействия с нагревательной спиралью исходные материалы не должны содержать щелочей и, по возможности, SiO_2. Термостойкость спекшихся керамич. материалов невысока, у пористых она выше, а потому несущие керамич. элементы должны быть пористыми. Приведены данные о свойствах набивных масс для закладки в них электроспиралей и керамич. мертелей и клеящих масс для соединения несущих элементов. В. Злочевский

11967. **Совет по вопросам планирования научных работ в области строительной керамики в Америке. Фицджералд** (Tile Council of America's Research Program. Fitzgerald J. Vincent), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1956, **35**, № 11, 445—447 (англ.)

11968. **Применение плавней для улучшения строительной керамики. Эверхарт** (Use of auxiliary fluxes to improve strustural clay bodies. Everhart J. O.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1957, **36**, № 7, 268—271 (англ.)

Изучалось действие различных добавок к глинам, применяемым в США для произ-ва строительной керамики. Наилучшие результаты дали добавки нефелинового сиенита в кол-ве 2,5% и талька в кол-ве до 10%. Добавки 5—10% известняка, доломита уменьшают колебания механич. прочности, водопоглощения и усадки в широкой зоне т-р обжига. Фосфатная порода, содержащая 32% P_2O_5, повышала механич. прочность черепка. Испытаны добавки пемзы, молотого стекла, доменного шлака, колеманита, эйрита, улексита, флюорита, целестина и т. д. А. Говоров

11969. **Смешивание аллювиальной глины с выветренными сланцами. Эллертон** (Blending an alluvial clay with a weathered shale. Ellerton H.), Brit. Clayworker, 1957, **66**, № 784, 136—139 (англ.)

Приводятся данные технологич. свойств смесей из аллювиальной глины с добавкой в различных кол-вах выветрившихся сланцев и песка, прочности сырца и значений усадки обожженных образцов. В. Злочевский

11970. **Теплопроводность различных типов кирпича при высоких температурах. Райш, Каммерер** (Wärmeleitfähigkeit verschiedener Ziegelarten bei hohen Temperaturen. Raisch E., Cammerer W. F.), Heiz., Lüft., Haustechn., 1957, **8**, № 6, 135—136 (нем.)

Описана методика определения теплопроводности кирпича (К) при высоких т-рах. Исследования теплопроводности различных типов К (полнотелого, пустотелого со 105 квадратными или с 47 круглыми и 47 ромбич. пустотами) при установившихся т-рах от 0 до 900° показали, что пустотелый К с квадратными и круглыми пустотами по сравнению с полнотелыми характеризуется при низких т-рах до 400° более низкой теплопроводностью, достигаемой при высоких т-рах значений для полнотелого К. К же с ромбич. пустотами показал теплопроводность при низких т-рах только несколько ниже полнотелого, значение которой при высоких т-рах значительно превышает теплопроводность полнотелого К. В результате проведенной работы авторы приходят к выводу, что первые два типа пустотелого К могут заменить полнотелый при кладке дымовых труб. Приведены таблицы и графики значений теплопроводности в *ккал/м час град* различных типов К в зависимости от т-ры. Д. Шапиро

11971. **К вопросу об образовании свили при производстве строительного кирпича. Галабутская Е. А., Мищенко Н. Г.,** Докл. Львовск. политехн. ин-та, 1957, 2, № 1, 105—107

Приведены результаты исследования продвижения влаги в процессе прессования: глуховецкого каолина на гидравлич. прессе односторонним прессованием при 20 *кг/см²* и двухсторонним при 40 *кг/см²* и глин ниже средней и средней пластичности Стритского месторождения на ленточном прессе ЛП-2. При прессовании на гидравлич. прессе наблюдалось перемещение влаги по высоте образца в направлении действующей силы. Перепад влажности составлял 3—5%. В глиняном брусе установлена неравномерность распределения влаги. Разница в различных точках сечения бруса составляла 0,8—1,4%. На основании проведенной работы авторы приходят к выводу, что одной из причин образования свили является неравномерное распределение влаги в глиняном брусе. Д. Шапиро

11972. **Пути повышения качества кирпича. Черняк Я.,** Строит. материалы, 1957, № 6, 24—26

Для повышения качества кирпича рекомендуется: вводить в шихту добавки угля или золы от подмосковного угля, шамота 3—5% и шлаков; пароувлажнение массы проводить в глиномешалках с чешуйчатым дном; перевести з-ды на выпуск пустотелого кирпича; использовать в сушилках тепло отходящих газов от кольцевых печей; обжиг проводить при больших объемах газового потока. Д. Шапиро

11973. **Новое в производстве кирпича.** (New Afton brickworks in production.—), Brit. Clayworker, 1957, 66, № 783, 110—111, 112 (англ.)

11974. **Причины трещиноватости кирпичей и предложения по их устранению. Ферн** (Cracked bricks: Some causes, and suggestions for overcoming them. Fearn N. S.), Claycraft, 1957, **30**, № 8, 450—452 (англ.)

11975. **Обжиг кирпича с вводом влаги в зону высоких температур. Михальчиков Н.,** Строит. материалы, 1957, № 6, 30—31

Описан опыт обжига кирпича в 16-камерной кольцевой печи на Ивановском кирпичном з-де с увлажнением в зоне высоких т-р. Вода вводится форсунками через среднюю (по ширине печи) топливную трубочку в каждый рядок взвара при 920—950°. На 1000 шт. кирпича расходуется 25—30 *л* воды (по 6 *л* в одну трубочку через промежутки в 35—50 мин.). Производительность печи не снизилась, окраска кирпича по всему сечению печи одинаковая и не наблюдалось запаривания, недожога, подвара и др. дефектов. Прочность кирпича значительно выше, чем у кирпича, обжигавшегося в этой же печи без увлажнения (при сжатии на 41% и при изгибе на 28%). Даются теоретич. обоснования по улучшению качества кирпича благодаря созданию в процессе обжига восстановительной среды, способствующей образованию FeO и увеличению активной уд. поверхности жидкой фазы. Д. Шапиро

11976. **Строительно-технические свойства кладки из легковесных многодырчатых кирпичей, изготовленных из покровных глин Северочешского буроугольного бассейна. Вашичек** (Stavebne technické vlastnosti zdiva z lehčených voštinových cihel z nadložního jílu pánve SHR. Vašíček J.), Stavivo, 1957, **35**, № 6, 227—230 (чешск.; рез. русск., англ., нем., франц.)

Приведены результаты исследований глин Северочешского угольного бассейна с целью их применения для изготовления полнотелого легковесного кирпича, пустотелых блоков и обшивочных плит. Выяснены физ.-мех. и тепло-технич. свойства изделий. Д. Шапиро

11977. **Несущие и заполнительные фасонные изделия для предварительно-напряженных керамических перекрытий, изготовленные из надугольных глин Северочешского буроугольного бассейна. Србек** (Nosníkové a výplňové tvárnice, pro předpjaté keramické stropy z nadložního jílu SHR. Srbek F.), Stavivo, 1957, 35, № 8, 303—307 (чешск.; рез. русск., англ., нем., франц.)

В Дании, Франции, Италии, Швейцарии, в скандинавских странах, ФРГ и Австрии за последние годы в строительных конструкциях получают применение предварительно напряженные керамич. перекрытия (КП), состоящие из комбинации несущих балок (НБ) и заполнительных блоков (ЗБ). НБ изготавливаются с пустотами, через которые пропускается предварительно напряженная стальная проволока (диам. 4,5 *мм*), заливаемая затем цементной смесью; при сборке перекрытий промежутки между балками (25—33 *см*) заполняются пустотелыми керамич. ЗБ, после чего все КП сверху покрывают слоем цемента. Описаны лабор. и промышленные опыты по изготовлению НБ и ЗБ в Чехословакии. Основные размеры керамич. изделий: НБ 215 × 80 — 120 × 900 *мм*, ЗБ 213×250×900 *мм*. Для изготовления НБ была использована надугольная пластичная глина Северочешского буроугольного бассейна с добавкой 25% SiO_2 с зерном преимущественно 0,2—0,5 *мм*; для ЗБ та же глина с добавкой 20% угольной пыли (для облегчения веса). Изделия были изготовлены из вылежавшихся масс пластич. способом на вакуум-прессе с диаметром цилиндра 350 *мм*; сушку производили в искусств. сушилах в течение 120—140 час.; брак в сушке составил для НБ 3,2—6,3%, для тонкостенных ЗБ 26,7%. Обжиг НБ (970 шт.) производился в кольцевой печи при 1000° и скорости хода огня 10 *м/сутки*, обжиг ЗБ (400 шт.) при 940° и скорости огня 18 *м/сутки*. Выход годных НБ от 44 до 72%, ЗБ 67%. Свойства изделий после обжига (НБ и ЗБ соответственно): полная усадка 8,3 и 7,9%, водопоглощение 11,8 и 32,8%; об. вес черепка 1,88 и 1,35 *г/см³*; $\sigma_{сж}$ (для НБ) 700—750 *кг/см²*. Для увеличения выхода I сорта и для борьбы с браком по трещинам и кривизне НБ и ЗБ следует уменьшить их длину 90 до 65 *см*. С. Глебов

11978. **Дефекты фаянсовых плиток и их устранение. Симеонов** (Дефекти при фаянсовите плочки и отстраняването им. Симеонов Р.), Лека промишленост, 1957, 6, № 2, 20—22 (болг.)

11979. **Перспектива развития облицовочных плиток с пористым черепком в Чехословакии. Стопка** (Budoucí vývoj čs. pórovinových obkládaček. Stopka V.), Stavivo, 1957, 35, № 9, 361—368 (чешск.; рез. русск., англ., нем., франц.)

11980. **Факторы, влияющие на процесс штамповки изделий из глин. Синор** (Extraneous factors that affect the operation of clay extrusion dies. Seanor J. George), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1956, 35, № 9, 361—362 (англ.)

Указывается, что на процесс штамповки изделий из глин оказывают влияние следующие факторы: содержание в глинистом минерале посторонних механич. включений; зерновой состав глины; пластичность массы; степень перемешивания; число лопастей на пропеллере мешалки; форма лопастей; форма, используемая для штамповки, и торцовое сопротивление, возникающее в процессе штамповки. Г. Масленникова

11981. **Сушка изделий из глин. Херш** (The drying of clay products. Hursh R. K.), Calif. J. Mines and Geol., 1956, 52, № 2, 177—191 (англ.)

Графически объясняется работа туннельных сушил и определяется решающая роль циркуляции воздуха. Оборудование канала, подводящего теплоноситель, системой регулирующих задвижек заметно улучшает процесс сушки. В. Роговцев

11982. **Механизированная круглая кольцевая печь непрерывного действия для обжига строительного кирпича. Одельский Э. Х.,** Сб. научн. работ. Белорусск. политехн. ин-т, 1957, вып. 67, 3—8

Перечислены недостатки существующих кольцевых и туннельных печей для обжига кирпича. Описана конструкция круглой кольцевой печи, устраняющая имеющиеся на существующих кирпичеобжигательных печах недостатки. Печь состоит из круглого обжигательного канала и прилегающего к нему с внутренней стороны дымового канала, расположенных в земле. Свод обжигательного канала передвижной, что позволяет при помощи соответствующих приспособлений механизировать садку сырца и выгрузку обожженного кирпича. Преимущества печи: герметичность, низкая стоимость сооружения и удобство в эксплуатации. Предусматривается годовая производительность печи в 20—30 млн. шт. Представлены вертикальный разрез и план печи. Д. Шапиро

11983. **Туннельная печь в кирпичной промышленности. Ференбах** (Der Tunnelofen — ein Rationalisierungsbestandteil der Ziegelindustrie. Fehrenbach Bertold), Ziegelindustrie, 1957, 10, № 7, 206—209 (нем.)

Доказывается преимущество туннельной печи перед кольцевой и зигзагообразной. Зона обжига выкладывается из высококачественного шамота, в других зонах может применяться кирпичная кладка. Благодаря стационарной зоне отопления затраты на печную арматуру, а также на загрузочные и измерительные устройства меньше, чем у других печей. Периодич. нагревание и охлаждение кладки у печей с подвижным пламенем вызывает относительно бо́льший расход топлива и преждевременный износ кладки, что не имеет места в туннельных печах. Отпадает лишняя затрата рабочего времени и тепла при замуровывании дверей обжигательных камер. Значительные затраты рассматриваемого типа печей составляют печные вагонетки, но при выборе подходящей их конструкции эти затраты могут быть сведены до минимума. Рассматриваются конструктивные особенности и условия эксплуатации туннельных печей, удешевляющие стоимость кирпича и улучшающие условия контроля и обслуживание печи. В. Кречмар

11984. **Автоматизация прессования керамических облицовочных материалов и метлахских плиток. Кубат** (Automatisace lisování keramických obkládaček a dlaždic. Kubát F.), Stavivo, 1957, 35, № 6, 234—236 (чешск.; рез. русск., англ., нем., франц.)

Приводится перечень существующих способов изготовления керамич. облицовочных материалов и метлахских плиток прессованием из порошкообразных масс, штампованием заранее подготовленной на ленточных прессах валюшки, формовкой на вертикальных или горизонтальных ленточных прессах, литьем шликерных масс на жароупорных пористых поддонах и лепкой вручную. Описан путь усовершенствования прессов для изготовления плиток. Указывается на недостатки и преимущества английских (шарнирных) и немецких (шарнирно-колено-рычажных прессов). Установлена целесообразность формовки фасадной керамики толщиной > 10 *мм*, сгруппированной в виде блоков, на ленточных прессах. Д. Шапиро

11985. Исследование структуры спеченных образцов из смесей глинозема с хромом. Шатт (Gefügeuntersuchungen an Sinterkörpern aus Tonerde und Chrom. Schatt Werner), Silikattechnik, 1957, 8, № 7, 268—273 (нем.; рез. русск., англ.)

Исследовалось влияние продолжительности помола смесей, их состава, т-ры и газовой среды спекания на микроструктуру образцов из Al_2O_3 и Cr. Измельчение проводили в шаровой мельнице в бензоле в течение 50 и 150 час. После высушивания смесей при 70° из них прессовали образцы под давл. 1—2 *т/см²*, которые предварительно обжигали в водороде при 1300°. Образцы были изготовлены из смесей, содержащих от 10 до 90 вес.% Cr. Окончательное спекание образцов проводили в вольфрамовой печи в водороде или в печи Таммана в среде CO + N_2. Т-ра спекания колебалась в интервале 1550—1700°. Т-ру в печи поднимали за 3 часа и после 45 мин. выдержки при максим. т-ре печь отключали. Установлено, что величина зерен Cr в спеченных образцах уменьшается с увеличением времени помола исходных смесей и с увеличением в смеси содержания Al_2O_3. Микроструктура образцов представляет собой сетку из господствующего (по составу) компонента, в которой находится второй компонент. При достаточном содержании обоих компонентов образуются проникающие одна в другую две сетки. При травлении шлифов р-ром феррацианида калия (10 *г* феррацианида калия + 10 *г* KOH + 100 *см³* H_2O) в них была обнаружена новая составляющая, микротвердость которой была значительно больше микротвердости Cr и меньше микротвердости глинозема. Если в образцах, спеченных в водороде, эта область проявляется только по краям зерен Cr, то в образцах, спеченных в среде CO + N_2, она занимает значительную площадь зерен хрома. Микротвердость Cr и новой фазы в образцах, спеченных в водороде, составляет соответственно 330—490 *кг/мм²* и 1930—3435 *кг/мм²*, а в образцах, спеченных в CO + N_2, 400—480 и 2400—3200 *кг/мм²*. Сравнительным изучением микроструктуры спеченных образцов, изготовленных из Cr и смесей Al_2O_3-Cr_2O_3 и Al_2O_3-Cr-Cr_2O_3, показано, что обнаруженная новая фаза является твердым р-ром Cr_2O_3 в Cr. Лучшие свойства образцов, спеченных в печи Таммана, по сравнению со свойствами образцов, спеченных в водороде, объясняются поглощением C и N_2 и присутствием твердого р-ра Cr_2O_3 в Cr, которые понижают точку плавления Cr и тем самым способствуют сцеплению частиц. В. Кушаковский

11986. Изготовление и испытания металлокерамических изделий из глинозема и хрома. Эйзенкольб, Шатт (Herstellung und Prüfung von Sinterkörpern aus Aluminiumoxyd und Chrom. Eisenkolb Friedrich, Schatt Werner), Wiss. Z. Techn. Hochschule Dresden, 1956—1957, 6, № 2, 283—293 (нем.)

На металлокерамич. образцах из смесей Cr (10—90 вес.%) с Al_2O_3, изготовленных в разных условиях, определяли об. вес, твердость, $\sigma_{г}$ до 1300°, сопротивление удару до 1300°, окисляемость до 1000°, электрич. сопротивление. Наилучшие результаты получены при следующих условиях изготовления: 150-часовой помол, 2-часовой предварительный обжиг в струе H_2 при 1300° и 45 мин. обжиг при 1550—1650° в среде CO и N_2 в печи Таммана. При содержании Cr < 30% изделия имеют преимущественно керамич. свойства, а при содержании Cr > 70% преимущественно металлич. При высокотемпературном обжиге образуется структурная решетка из Al_2O_3 и Cr. А. Говоров

11987. Влияние некоторых соединений лития на спекание MgO. Атлас (Effect of some lithium compounds on sintering of MgO. Atlas Leon M.), J. Amer. Ceram. Soc., 1957, 40, № 6, 196—199 (англ.)

Было исследовано влияние добавок LiF, LiCl или LiBr на спекание чистой реактивной MgO, полученной из морской воды. Добавка галоидных солей Li в кол-ве > 0,25% снижает т-ру спекания до 1300—1400°; при введении 0,5% LiCl и обжиге на 1400° была получена плотно спекшаяся MgO с об. в. 3,40 *г/см³*. Эффективность добавки зависит от размеров частиц и уд. поверхности MgO; наибольшее каталитич. действие солей Li имеет место при размерах частиц MgO < 0,5 μ и уд. поверхности ⩾ 30 *м²/г*. После обработки водн. суспензии MgO хлористым Li необходимо прокалить MgO перед прессованием при т-ре ⩾ 600°; добавка LiCl или LiBr облегчает прессование и ведет к получению более плотных прессовок. Гидратация образцов MgO, спеченных при 1400° с добавкой 0,5% LiCl в автоклаве при давл. 10,6 *ати* в течение 2 час., составила 4% против 6% для плавленой чистой MgO; их стойкость к воздействию расплавов NaOH-FeO равна стойкости образцов из чистой MgO, спеченной при 1800—1850°. В результате улетучивания в процессе спекания содержание Li в образцах уменьшилось до 0,01 вес.%. В. Злочевский

11988. Новые огнеупоры. Ломас (The new refractories. Lomas J.), Mach. Lloyd. Overseas Ed., 1957, 29, № 4, 91—93 (англ.), 92 (исп.)

Приведены некоторые данные о новых огнеупорных материалах для лопаток газовых турбин. Среди них упомянуты керметы: TiC (40%) на сплаве Ni-Mo-Al (60%); TiC + Ni + карбид Cr (54 : 40 : 10); Cr + A_2O_3 (72 : 28); MgO + нитрид Ti + NiO (50 : 30 : 20); (TiC + + борид Ti) + силицид Co (73 : 23); силициды некоторых полуметаллов, напр. $MoSi_2$. Изучены свойства алюминидов и титанидов. Алюминид Ni обладает высоким сопротивлением окислению и термостойкостью, и его $\sigma_{уд}$ в 3 раза больше, чем у керметов из карбидов. Из металлов наибольшего внимания заслуживает Mo: его $\sigma_{разр}$ 1230 *кг/см²* при 980° после 100 час.; Mo легко получается и обрабатывается; добавка 0,5% Ti или 0,005 Zr повышает его $\sigma_{разр}$ до 3500 *кг/см²*. Главный недостаток Mo — его легкая окисляемость, однако с ней успешно борются путем нанесения газонепроницаемых покрытий. В будущем необходимо продолжать работы по изысканию огнеупоров в направлении получения новых соединений, получения в-в в очень чистом виде, улучшения свойств известных огнеупоров путем введения добавок и применения защитных покрытий. В. Кушаковский

11989. Определение количества связки для зернистых и порошкообразных масс. Арх (Določevanje količine veziva pri zrnatih in prašnatih masah. Arh Rudolf), Nova proizvodnja, 1957, 8, № 3-4, 208—214 (словенск.; рез. англ., франц., нем., итал.)

Предложен способ расчета кол-ва связующих в-в для зернистых и порошкообразных масс (бетонов, углеродистых изделий). Способ заключается в определении уд. поверхности зерен и порошков на основе ситового анализа. Данные ситового анализа переносят на логарифмич. бумагу, где на оси абсцисс нанесены размеры зерен в μ, на оси ординат — остаток в процентах на сите с данными отверстиями (в μ). При правильном подборе зернового состава смеси (приведен пример расчета смеси для углеродистого огнеупора) наклон линии $n = \operatorname{tg} \alpha$ является характерным для данного материала. Уд. поверхность S каждой фракции рассчитывают по ф-ле: $S = 36{,}8 \cdot 10^4 \cdot f/\mu_a \cdot n \cdot \gamma$, где f — коэф. формы зерна ($1 \geqslant f \leqslant 2$); μ_a — размер зерна в μ; γ — об. вес зерна, *г/см³*. Рассчитав уд. поверхность 1 *см³* зерновой смеси, определяют вес необходимой связки, принимая, что толщина слоя, обволакивающего единичное зерно, должна быть равна (для углеродистых масс) ∼ 40 *мμ*. Для лучшей подготовки

углеродистых и асфальтовых масс необходимо производить подогрев отощителя перед смешением до возможно высокой т-ры и выдерживать массы в кучах перед изготовлением изделий, чтобы дать возможность битумным связкам впитаться в отощитель. С. Глебов

11990. **Брикетирование положского каолина на малоячейковых пресс-вальцах для обжига на шамот во вращающихся печах. Кулик А. И., Коган С. Л., Карманова Т. С.,** Огнеупоры, 1957, № 8, 337—340

11991. **О методе испытания и свойствах шамотных мертелей. Долкарт Ф. З.,** Огнеупоры, 1957, № 8, 376—382

Изучено влияние соотношения шамота и глины в шихте и изменения зернового состава отощающих на свойства шамотных мертелей (М) из различного сырья. Описываются примененные в опытах метод определения густоты М на приборе Стройцнила и метод усушки М. Для изготовления шамотных М рекомендуется содержание глины 15—20% (при измельчении шамота < 0,5 *мм*). На основании результатов работы в новый стандарт на шамотный и полукислый М введены соответствующая рецептура для М тонкого помола и методы определения густоты и усушки М. В. Злочевский

11992. **Производство и применение безобжигового магнезитохромитового кирпича в сводах мартеновских печей Ижорского завода. Блувштейн М. Н., Волынский Е. А., Водопьянов Г. В.,** Огнеупоры, 1957, № 2, 55—64

На Ижорском з-де с 1952 г. налажено произ-во методом пневматич. трамбования безобжигового магнезитохромитового кирпича (БМК). Шихта состоит из донской хромитовой руды (30%) и магнезита КНР (70%) и замешивается на 6—7% сульфитно-спиртовой барды (ССБ). Изделия, покрытые слоем ССБ, высушивают при 80—100°. Свойства БМК: кажущаяся пористость 12,3%, об. в. 2,85 *г/см*^{3}, $\sigma_{сж}$ 371 *кг/см*^{2}, т-ра начала деформации под нагрузкой 1400°. Стойкость БМК в сводах 80—100-*т* мартеновских печей составляла 346—546 плавок или 150—266 суток и была в 3 раза больше стойкости динаса. В. Довжик

11993. **Производство обожженной окиси магния. Мензл, Саттон** (Production of calcined magnesite. Menzl Fred W., Sutton Raymond E.), Mining Engng, 1957, 9, № 7, 753—755 (англ.)

11994. **Технология производства керамических высокоглиноземистых брусьев для кладки ванных печей. Колдаев Б. Г., Иванов Б. В., Владыченская В. В.,** Огнеупоры, 1957, № 8, 340—345

Описан опыт изготовления 80 высокоглиноземистых (57,2% Al_2O_3) и корундовых (96% Al_2O_3) стеновых брусьев для стекловаренных печей. Опытные брусья оказались более устойчивыми, чем электроплавленные муллитовые. В. Злочевский

11995. **Новый завод огнеупоров в Боннибридже.—** (New Bonnybridge refractory plant in production.—), Brit. Clayworker, 1957, 66, № 783, 103—104 (англ.)

Произ-во, начиная от складирования сырья и кончая погрузкой готового товара в вагоны, механизировано; только две операции производятся вручную: погрузка кирпича-сырца на печные тележки и укладка обожженного кирпича на стеллажи. А. Леонов

11996. **Вибрационное измельчение огнеупорных материалов. Кайнарский И. С., Орлова И. Г.,** Бюл. научно-техн. информ. Всес. н.-и. ин-т огнеупоров, 1957, 2, 29—38

В работе изучено влияние условий помола овручского кварцита, саткинского металлургич. магнезита и технич. глинозема марки Г-2 в вибрационной мельнице М-10-3 на интенсивность диспергирования этих материалов. Эффективным средством для утонения помолов является увеличение амплитуды колебания мельницы за счет веса дебалансов. Увеличение амплитуды колебания мельницы от 1,9 до 2,5 *мм* вызывает повышение содержания в помоле зерен ниже 5 μ от 30—45 до 65—80%. На кинетику измельчения и конечную тонину помола влияет крупность исходного материала. Мелкие фракции измельчаются более интенсивно, особенно в начальный период. Для быстрого измельчения крупных фракций исходного сырья необходимо наличие крупных шаров. Помол мелкими шарами увеличивает выход тонкой фракции (< 5 μ). Намол Fe в основном происходит в первые 10—20 *мин*, что объясняется абразивным действием крупных частиц материала, взятого для помола. На кол-во намалываемого Fe не влияет величина общей загрузки, уменьшение же кол-ва шаров в загрузке вдвое уменьшает намол в случае кварца с 0,96 до 0,21%. Отмечается, что при изготовлении вибрационных мельниц с высокой производительностью они найдут широкое применение для весьма тонкого измельчения огнеупорных материалов. В. Кушаковский

11997. **Футеровка высоконапряженных топок с жидким шлакоудалением для сжигания пылеугольного топлива. Воронин Н. И., Красоткина Н. И.** В сб.: Строит. материалы. Л., Гос. изд-во лит. по стр-ву и архитект., 1957, 91—94

11998. **Повышение производственной мощности печей для обжига изделий тонкой керамики. Биржак** (Mărirea capacităţii de producţie a cuptoarelor pentru arderea produselor de ceramică fină. Birjac I.), Ind. uşoară, 1957, 4, № 7, 298—300 (рум.)

11999. **Горелка для высокотемпературной печи периодического действия, отапливаемой городским газом.—** (Bruleur à gaz de ville pour four intermittent à haute température.—), Ind. céram., 1957, № 488, 232—235 (франц.)

Горелки (Г), первоначально примененные в высокотемпературной печи лабор. типа, отапливаемой городским газом, не обеспечивали достаточно быстрого подъема т-ры в печи. Поэтому были применены новые Г простой конструкции, аналогичные по своему принципу Г Мекера, конструкция которых была разработана в 1925 г. Приведены расчеты Г, результаты их испытания при различных режимах и результаты пробных обжигов огнеупорных изделий. Установлено, что Г обеспечивают возможность подъема т-ры до 1200° со скоростью 400° в час и со скоростью 70° в час в интервале 1500—1700°. Представляется возможным устойчиво вести печь на выдержке практически при любой т-ре, даже если она < 100°. При любом режиме подъема т-ры в продуктах сгорания не содержится CO. В. Злочевский

12000. **Использование автокар для транспортирования изделий на керамических заводах. Моц** (Zur Transportrationalisierung in keramischen Betrieben durch Gabelstabler. Motz Karl), Tonind.-Ztg, 1957, 81, № 15—16, 272—274 (нем.)

12001 Д. **Изучение связующих свойств мокромолотого магнезита. Чуракова Р. С.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Ленингр. технол. ин-т им. Ленсовета, Л., 1957

12002 Д. **Технико-экономический анализ производства и применения изделий из керамики и декоративного бетона в наружной отделке зданий. Давыдова Э. Д.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Н.-и. ин-т экон. стр-ва Акад. стр-ва и архитект. СССР, М., 1957

12003 Д. **Получение огнеупорного цемента на основе доломита и алунита. Джинчарадзе Н. Г.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Груз. политехн. ин-т, Тбилиси, 1957

12004 П. Производство облегченных теплоизоляционных и огнеупорных материалов. Накамура (軽量保温材並耐火壁材の製造法. 中村孝三) [朝日石棉工業株式會社, Асахи сэкимэн когё кабусики кайся]. Японск. пат. 4039, 14.06.55

Диатомовую землю, известь и волокнистый асбест перемешивают с р-ром NaOH, нагревают до кипения, охлаждают и просушивают. К полученному порошку добавляют Na_2SiO_3 и известковый р-р. Полученную массу перемешивают и формуют. Отформованные детали обрабатывают паром до их отвердевания, после чего просушивают. М. Гусев

12005 П. Метод изготовления сосудов и емкостей из пластического материала, содержащего марганец. Накадзима (マンガンを含有する可塑物資料から器物の製造方法. 中島一郎), Японск. пат. 7432, 15.10.55

К 70 вес. ч. порошкообразной марганцевой руды, содержащей 20—25% марганца, добавляли 10 вес. ч. порошкообразного бурого железняка с содержанием Fe 40%. После перемешивания добавляли 20 вес. ч. глины и соответствующее кол-во воды. Из полученного таким путем замеса изготовляли изделие, которое сушили и прогревали в печи при 900°. В. Иоффе

12006 П. Огнеупорный состав для цапф и подшипников. Юлц (Refractory composition for journals bearings and the like. Ueltz Herbert F.) [Norton Co.]. Пат. США 2745763, 15.05.56

Для изготовления цапф и подшипников предлагается следующий состав (в вес. ч.): Al_2O_3 93—98, нитрид В 7—2, примеси $< 1\%$, об. вес материала 3,3—3,96 *г/см³*. Изделия получают методом горячего прессования под давл. > 70 *кг/см²* при 1600—2000°. Применяемая Al_2O_3 представляет собой микрокристаллич. порошок с содержанием $Al_2O_3 > 99\%$; в исходном продукте, в пересчете на в-во, прокаленное при 1600°, содержится нитрида В $> 97\%$. Из данного материала можно изготавливать подшипники для стальных валов механизмов печей, тиглей или шарниры, кулисы, кулачки и т. п.; они не требуют смазки и работают без заедания при очень высоких т-рах. В. Злочевский

12007 П. Абразивные круги и метод их изготовления. Ирани (Grinding wheels and method of making them. Irany Ernest P.) [Norton Co.]. Пат. США 2745728, 15.05.56

Для улучшения свойств шлифовальных кругов (ШК), изготовляемых на формальдегидной связке, предлагается добавлять в связку S. Описано 2 способа введения S. По 1-му способу абразивный порошок, полученный измельчением кремнеземистого кирпича с об. в. 0,74 и пористостью 67%, смешивали с S и смесь нагревали выше точки плавления S. Для предупреждения взаимодействия S с формальдегидной смолой во время процесса полимеризации абразивные зерна (АЗ), покрытые S, смешивали с водн. эмульсией политетрафторэтилена и после высушивания использовали для изготовления ШК стандартным методом [смешивали АЗ с формальдегидной смолой, прессовали круги (К) в стальной форме и нагревали при 175° в течение нескольких часов]. Полученные таким образом К содержат до 20% S от общего веса S, зерен и связки. По 2-му способу смешивают S, фурфурол и формальдегидную смолу, высушивают смесь, просеивают через сито 30 меш, нагревают 12 час. при 105°, снова просеивают через сито 30 меш и полученный порошок используют для изготовления К. Были опробованы К, содержащие 20, 25, 35 и 45% S. Лучшими свойствами обладали К с 45% S. В. Кушаковский

См. также: Анализ металло-керамич. сплавов 11028

Стекло

Редакторы *О. К. Ботвинкин, С. И. Горелкина, С. И. Иофе*

12008. Бура и борные соединения. Кертс (Borax and boron compounds. Curts Robert M.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1957, 36, № 6, 208—210 (англ.)

Описываются минералы, из которых добываются борные соединения, их месторождения, использование борных соединений в различных произ-вах. Указывается, что ~ 50% всей продукции борных соединений используется в произ-ве стекла и керамики. В частности, из 100% борной продукции, изготовляемой в США, 28% используется в произ-ве стекла и 14% в произ-ве фарфоровых эмалей. Г. Масленникова

12009. Исследование аптечного стекла на щелочность. Яблонский (Badanie na alkaliczność szkła używanego w aptekach do celów recepturowych. Jabłoński St.), Farmac. polska, 1957, 13, № 3, 66—68 (польск.)

12010. Наблюдение новых явлений в температурной зависимости внутренних затуханий простых стекол. Дег (Beobachtung neuer Erscheinungen im Temperaturverlauf der inneren Dämpfung einfacher Silikatgläser. Deeg Emil), Naturwissenschaften, 1957, 44, № 16, 440 (нем.)

При определении температурной зависимости динамич. модуля упругости и скорости звука в простых силикатных стеклах было установлено, что в температурной зависимости внутренних затуханий щелочно-силикатных стекол имеется два максимума. Положение и величина максимумов зависит как от частоты звука, так и от природы и конц. добавленного щел. окисла. То же самое было обнаружено при исследовании натриево-калиевых, натриево-свинцовых, натриево-титановых и натриево-глиноземистых силикатных стекол. В температурной зависимости внутренних затуханий для стекол состава (в мол. %): SiO_2 64.7 + Na_2O 19,3 + CaO 16,0 и SiO_2 77,3 + Na_2O 15,2 + TiO_2 11,8 было обнаружено 3 максимума. Эти данные вместе с температурной зависимостью модуля упругости позволяют сделать вывод о структуре стекол и о составе стекол с желаемыми механич. свойствами. В. Кушаковский

12011. Теплоизлучение прозрачных материалов. Гардон (The emissivity of transparent materials. Gardon Robert), J. Amer. Ceram. Soc., 1956, 39, № 8, 278—287 (англ.)

Сопоставлены данные по тепловому излучению прозрачных и непрозрачных материалов. Введено понятие объемной интенсивности излучения, важное для изучения радиационных эффектов стекла. Показано, что отношение интенсивности излучения, распространяющегося в толще прозрачного тела, к интенсивности излучения в окружающий воздух равно корню квадратному из показателя преломления. Представлены спектры излучения изотермич. прозрачных листов в зависимости от их толщины и оптич. свойств материалов. Вычислена и дана графич. зависимость кол-ва суммарной излучаемой энергии листами оконного стекла при различной т-ре их поверхности. Коэф. относительной излучательной способности 0,91 одинаков для всех сортов стекла, имеющих показатель преломления 1,5, при условии, что толщина листа не менее определенной величины, различной для разных т-р нагрева листов. Так, при т-ре 200° толщина листа должна быть $\geqslant 5$ *мм*, а при т-ре 1000° $\geqslant 200$ *мм*. Лист толщиной 5 *мм* при т-ре 1000° имеет относительную излучательную способность всего лишь 0,59. Даны примеры использования результатов для расчета ра-

диационного охлаждения листов из прозрачных материалов. Э. Нигин

12012. Исследование диэлектрических потерь некоторых стекол при низких температурах. Волгер, Стевелс (Continuation des recherches expérimentales sur les pertes diélectriques de certains verres aux basses températures. Volger J., Stevels J. M.), Verres et réfract., 1957, **11**, № 3, 137—146 (франц.)

Образцы для исследования изготовлялись в виде пластинок площадью 4 *см*² и толщиной в несколько *мм*. Электроды были смонтированы в криостате, обеспечивающем получение т-р от 14° K до комнатной. Исследовались плавленый кварц, щелочно-силикатные и щел.-зем.-силикатные стекла, силикатные стекла сложного состава, некоторые спец. стекла; кроме того, изучалось влияние термич. обработки и радиоактивных излучений на диэлектрич. потери (ДП). На основании результатов проведенных исследований, авторы приходят к заключению о том, что существует не менее 4 видов ДП: а) вследствие резонанса, получающиеся при очень высоких частотах; б) релаксационные (от миграции), получающиеся вследствие миграции подвижных ионов через структурную решетку; в) релаксационные (от деформации), вызываемые искажениями основной решетки Si — O; г) релаксационные (дипольные потери центров окрашивания), связанные с поляризуемой ориентацией окрашивающих центров. Время релаксации τ, определяющее процессы релаксации при потерях вида, б, в и г, подчиняется общему ур-нию $\tau = \tau_0 e^{Q/kT}$ С. Иофе

12013. Измерения напряжений в стенках сосудов цилиндрической формы. Ритленд (Stress measurement in cylindrical vessels. Ritland H. N.), J. Amer. Ceram. Soc., 1957, **40**, № 5, 153—158 (англ.)

Дан математич. анализ фигур двупреломления в стенах стеклянных цилиндрич. изделий, погруженных в жидкость равного показателя преломления и наблюдаемых тангенциально. Приводятся экспериментально полученные фигуры, иллюстрирующие теорию. Разработан простой метод расчета напряжений на внешней и внутренней поверхностях отожженных изделий, исходя из фигур двупреломления. А. Говоров

12014. Технология химического серебрения зеркал. Панченко С. М., Крохина М. А., Мед. пром-сть СССР, 1957, № 4, 45—48

Обзор методов подготовки поверхности и покрытия серебром медицинских стекол, а также новые рекомендации по технологич. процессу серебрения и рецептура на основе проведенных исследовательских работ и производственных испытаний. П. Клепцов

12015. Влияние давления на свойства стекла в области трансформации. Маурер (Pressure effects in the transformation range of glass. Maurer R. D.), J. Amer. Ceram. Soc., 1957, **40**, № 6, 211—214 (англ.)

Цель данного исследования — получить приближенное представление о влиянии давления (или объема) на скорости релаксации, а также приблизительные данные о сжимаемости стекла в жидком состоянии. Влияние изменения объема на скорости релаксации может быть исследовано непосредственно путем давления; это было проведено для трех типов стекол. 2 образца вырезались из одного и того же стекла и помещались в сосуды из нержавеющей стали в электрич. печь; один из сосудов запаивался и к нему подводился азот под давлением. Термич. обработка заключалась в нагревании при постоянном давлении в области трансформации и выдерживании при постоянной т-ре до установления равновесия в жидкой фазе. Эмпирич. ур-ние, применявшееся для определения релаксации при атмосферном давлении, было применено также для вычисления влияния давления. Полученные данные описывались достаточно удовлетворительно этим ур-нием; зная изменения релаксации при атмосферном давлении и равновесное (в жидкоподобной фазе) сжатие, можно было предсказывать, приближенно количественно, объем при данном давлении (63 *кг/см*²). Полученные данные показывают, что сжимаемость подобной жидкой фазы в области трансформации примерно такова же, как и в твердоподобной фазе. С. Иофе

12016. Применение статистического качественного контроля в производстве стекла. Мейер, Замбон, Курчо (Application of statistical quality control in glass fabrication. Meyer T. R., Zambone J. H., Curcio F. L.), Industr. Quality Control, 1957, **14**, № 2, 21—24 (англ.)

12017. Изучение оптических свойств образцов оконного стекла с неровной поверхностью. Керкхоф (Zur optischen Prüfung von Glasscheiben mit unebenen Oberflächen. Kerkhof Frank), Glastechn. Ber., 1957, **30**, № 9, 369—379 (нем.; рез. англ., франц.)

12018. Стекло как строительный материал. Соображения о тепло- и звукоизоляции. Гутман (Glas als Baustoff. Wärme- und schalltechnische Betrachtungen. Gutmann R.), Bau, 1957, **10**, № 12, 364, 366 (нем.)

Сравнение теплоизоляции стеновых материалов и листового стекла показывает, что коэф. теплопроводности (*K в ккал/м² час*) последнего мало изменяется с толщиной, в то время как *K* для стеновых материалов изменяется в значительной степени от толщины. Это иллюстрируется следующими цифрами: при толщине стекла 3—4 *мм*, 6—8 *мм* и 8—10 *мм* *K* выражается соответственно величинами 5,0, 4,9, 4,8 и 4,6; для кирпичных стен толщиной 15,38 и 45 *см* *K* составляет 2,2, 1,4 и 1,1, а для железобетона толщиной 20 *см* $K \cong 2{,}5$. При остеклении из 2 листов толщиной 4—6 *см* с воздушной прослойкой в 12 *мм* $K \cong 2{,}7$; остекление с вложенной внутрь фольгой дает значение $K \sim 1{,}2$. Применяются отдельные виды герметич. остекления (с прослойкой сухого воздуха, стеклянной нити и т. д.). С точки зрения теплового баланса выгоднее применять остекление больших поверхностей. Для обеспечения хорошей звукоизоляции следует применять двойное или герметич. остекление. Зависимость звукоизоляции от толщины стекла выражается следующими данными: при толщинах 3—4 *мм*, 4—6 *мм* и 6—8 *мм* значения звукоизоляции составляют соответственно 20—22, 24—28 и 28—32 *дб*; остекление из листов толщиной 4—6 *мм* с воздушной прослойкой в 12 *мм* дает ~ 32—36 *дб*, а герметич. остекление повышает звукоизоляцию с 80 фонов (нормальный уличный шум) до 40—50 фонов (шум при разговоре вполголоса). С. Иофе

12019. Прогресс в области стеклянного волокна. Швейсхеймер (Glasfasergarne im Aufschwung. Schweisheimer W.), Gras-Email-Keramo-Technik, 1957, 8, № 3, 78—79 (нем.)

Стеклянная пряжа (СП) вырабатывается из стеклянных шариков диам. 15,6 *мм* и весом 10,8 *г*; проводятся опыты по получению СП непосредственно из расплавленного стекла, без применения стеклянных шариков. Средний диаметр стеклянного волокна ~ 6 μ; прочность его на растяжение составляет ~ 160 *кг/мм*² (сталь ~ 32 *кг/мм*²); т-ра размягчения ~ 700°. Перечисляются важнейшие области применения изделий из СП и некоторые их свойства (напр., для защиты от рентгеновских и β-лучей). После спец. термич. обработки стеклоткани теряют свою жесткость, не сминаются, легко отмываются, а их окраска не изменяется. С. Иофе

12020. Научно-производственные исследования на заводе стеклянного волокна. Штурм (Wissenschaftliche Betriebsuntersuchungen in einem Glasfaserwerk

Sturm Bernhard), Wiss. Ann., 1956, V/Beih., 220—232 (нем.)

Исследовалась работа установки, на которой вытягивались стеклянные нити диам. 10 μ из 60 штабиков диам ~4 *мм*. Перед наматыванием на барабан нити проходили через покрытый фетром валик, погруженный в замасливатель из эмульгированного минер. масла. Благодаря возвратно-поступательному движению рамки со штабиками параллельно барабану происходит перекрестная намотка нитей, которые снимаются с барабана в виде ленты стекловойлока длиной 3 *м* и шириной 90 *см*. Эта лента разрезается перпендикулярно направлению намотки на полосы шириной 20—40 *см*, из которых под нагрузкой вытягивается тонкими слоями стеклянная ровница, идущая на изготовление крученой пряжи. Преимущества этой технологии, по сравнению с получением из стекловолокна кардной пряжи, заключаются, во-первых, в том, что стеклопряжу можно получать без всяких посторонних примесей (напр., хлопка или вискозы) и она может поэтому применяться при повышенных т-рах и в хим. агрессивных средах; во-вторых, в данном случае получаются более длинные элементарные волокна, чем при кардочесальном способе, что повышает прочность пряжи более чем в 2 раза. Степень вытяжки стекловолокна при намотке может быть рассчитана по ф-ле: $v = Nm_F / Nm_S = d_S^2 / d_F^2$, где v вытяжка, $_F$ — метрич. номер стеклянной нити, Nm_S — метрич. номер штабика, d_F (μ) — диаметр нити, d_S (μ) — диаметр штабика. Путем систематич. исследований установлен ряд закономерностей в произ-ве стеклянной ровницы. Особое значение имеют возвратно-поступательный ход наматывающего барабана, параллельное расположение нитей и точная регулировка ширины щели между кожухом и барабаном. Точное соблюдение этих параметров дало возможность значительно повысить равномерность ровничной стеклянной пряжи, коэф. вариации которой при этом снизился с 30 до 7%.

С. Иофе

12021. Получение тугоплавкого стеклянного волокна. Силверман (High-temperature glass fibre production. Silverman Alexander), J. Soc. Glass Technol., 1956, 40, № 196, 413T—428T (англ.)

Приведены данные о т-рах плавления 60 тугоплавких окислов и минералов и диаграммы плавкости 15 систем стеклообразующих окислов. При лабор. опытах определялась способность шихты к расплавлению и возможность получения волокна из расплава путем раздувания паром или воздухом. Наряду с этим изучалось влияние чистоты исходных материалов и их гранулометрич. состава, способов измельчения компонентов и формования образцов, скорости плавки и др. факторов, а также исследовались различные виды газового топлива, испытывались отдельные режимы плавки стекол и выработки волокна, производился подбор высокоогнеупорных материалов для печей. Построена опытная установка, выпускающая ~90 *кг* в сутки штапельного волокна; указывается на возможность создать установку производительностью до 1 *т* волокна в сутки. Приведена схема опытной установки для получения непрерывного тугоплавкого волокна. Хорошее волокно получено из стекла состава (в %): SiO_2 53,82, Al_2O_3 38,91, ZrO_2 5,44, Na_2O 1,13, Fe_2O_3 0,69. Это волокно не расстекловывалось и не деформировалось после нагревания при 1305° в течение нескольких дней и не изменилось после хранения в течение 3 лет.

С. Иофе

12022. Природный газ как топливо в производстве стеклянного волокна. Мак-Эвой (Gas-natural fuel for fibrous glass. McEvoy R. J.), Industr. Gas, 1957, 35, № 10, 7—9, 12 (англ.)

Обзор развития произ-ва стеклянного волокна (СВ) — непрерывного, штапельного, стекловаты и др.; приведены схемы технологич. процессов произ-ва, основные свойства и виды изготовляемых изделий из СВ. В США природный газ применяется для плавки стекла в 90% пром-сти СВ, в печах с прямым и регенеративным отоплением.

12023. Стеклянные нити и волокна. Фрикелль (Glasfäden und Glasfasern. Frikell Gerhard), Glas-Email-Keramo-Technik, 1957, 8, № 5, 160—168 (нем.; рез. англ., франц.)

Обзор австрийских, швейцарских и американских патентов за период 1952—1956 гг. по усовершенствованию технологии получения стеклянного волокна вытягиванием из штабиков, а также фильерным, центробежным и дутьевым способами.

С. Иофе

12024. Лабораторный метод производства летних защитных очковых стекол. Гик Д. Л., Докл. Львовск. политехн. ин-та, 1957, 2, № 1, 145—148

Защитные стекла (ЗС) должны пропускать ≤ 50% падающего на них света. Одна группа ЗС поглощает одинаково или почти одинаково все составные части видимой области спектра (380—750 *мμ*); ко второй группе относятся ЗС, в которых снижение светопропускания достигается путем избирательного поглощения видимых лучей спектра. Удовлетворительная спектральная кривая пропускания получается при закраске стекла колл. серебром; таким способом можно производить закраску готовых стеклянных изделий. Для этой цели стекло покрывают мастикой из серебряной соли и наполнителя, после сушки мастика нагревается до т-ры, близкой к т-ре размягчения стекла, и выдерживается затем при этой т-ре. В результате термич. обработки серебро закрашивает стекло.

С. Иофе

12025. Завод, изготавливающий стекла для уличных фонарей.— (The plant whose product lights the West.—), Ceramic News, 1957, 6, № 6, 20—22 (англ.)

Кратко описывается технологич. процесс изготовления стекол для фонарей.

Г. Масленникова

12026. Некоторые замечания о никелевых глазурях. Гримерт (Einige Bemerkungen zum Thema Nickelglasuren. Griemert Hubert), Euro-Ceramic, 1957, 7, № 3, 67—68 (нем.)

С основными глазурями состава (в мол.%) соответственно по классам g, g_4, O, O_4 : R_2O 0,25, 0,25, 0,25, 0,25; CaO 0,30, 0,30, 0,14, 0,14; BaO 0,45, 0,45, 0,21, 0,21; ZnO, —, —, 0,40, 0,40; Al_2O_3 0,30, 0,30, 0,30, 0,30; SiO_2 2,0, 2,0, 2,0, 2,0; NiO —, 0,02, —, 0,02, делались серии проб, в которых при постоянном содержании Al_2O_3 и SiO_2 менялись соотношения в молях основных окислов: CaO от 0,30 до 0,21; BaO от 0,45 до 0,21 и ZnO от 0 до 0,40. Содержание NiO оставалось постоянным для каждой серии в кол-вах 0,005, 0,01, 0,015 и 0,02. Во всех сериях окраска глазурей при снижении CaO до 0,26, BaO до 0,39 и при содержании ZnO до 0,10 оставалась коричневой. При дальнейшем снижении содержания CaO до 0,20; BaO до 0,3 и повышения ZnO до 0,25 окраска переходила в пурпуровую и красно-пурпуровую. При содержании CaO в 0,18, BaO 0,27 и ZnO 0,30 окраска переходила в синюю и оставалась такой до конца указанного выше изменения этих окислов. При увеличении ввода в глазури ZnO за счет соответствующего уменьшения ввода CaO и BaO красная окраска наступала скорее и длительнее сохранялась. Уменьшение содержания в глазурях Al_2O_3 и SiO_2 соответственно до 0,25 и 1,83 не дало никакого существенного изменения в окраске глазурей. Свинцовая глазурь состава (в мол.%): PbO 0,4, SiO_2 1,50, K_2O 0,10, Al_2O_3 0,175, ZnO 0,45, NiO 0,01, при обжиге на SR 02 (1050°) показала зеленовато-голубую окраску. Глазурь же состава (в мол.%): PbO 0,85, SiO_2 2,0, K_2O 0,15,

Al_2O_3 0,20, NiO 0,01, на ту же т-ру обжига дала коричневую глазурь. В нее вводился 1% пигмента С состава (в мол.%): NiO 0,020, ZnO 0,80, SiO_2 1,40. С. Туманов

12027. Глазури восстановительного обжига. Циммерман (Reduktionsglasuren. Zimmermann K.), Ber. Dtsch. keram. Ges., 1957, 34, № 5, 151—157 (нем.)

С помощью SiC, а еще лучше с Si и Al, можно получать медные глазури и в окислительной среде. Отмечается влияние состава глазури на развитие окраски. Особенно красивую красную окраску с Al (1%) получил Кейлиц с глазурью следующего состава в %: PbO 0,75, CaO 0,25, Al_2O_3 0,2, SiO_2 1,7, B_2O_3 0,45. Шлейермахер для восстановления этой глазури брал 1,5% смеси Al и Si (1 : 1). Он заменял CaO в глазури на ZnO и Na_2O. При первой замене красная окраска почти полностью исчезала, при второй она становилась ярче. Также исчезала красная окраска при увеличении в глазури за счет PbO содержания CaO до 0,6. При увеличении содержания B_2O_3 до 0,6 получались голубоватые пятна и до 0,9 фиолетовые. Показывается возможность получения красивых голубых растекающих глазурей путем восстановления TiO_2-содержащих глазурей. Даны примеры восстановления ураново-желтых глазурей. Приводятся результаты восстановительного обжига различных глазурей в соляных печах, в которых, помимо восстановления, оказывают влияние и пары от разложения NaCl. Отмечается, что в этом случае значительная часть красящих окислов улетучивается в виде хлоридов. Глазури, содержащие TiO_2, с высоким содержанием MnO_2 обнаруживают высокую склонность к кристаллизации. С. Туманов

12028. Алюминий и стекловидное эмалирование. Вон (Aluminium and vitreous enamelling. Vaughan T. B.), Industr. Finish. (Engl.), 1957, 9, № 110, 760—761 (англ.)

Обжиг эмалей (Э) для алюминия и его сплавов производится при 530—560°. Длительность обжига зависит от толщины слоя Э, толщины металла, типа печи, отношения веса изделий к весу приспособлений для обжига. Время истинного оплавления Э составляет 2,5 мин. При обжиге в конвейерных печах изделия быстро нагревают до 460°, в зоне обжига они находятся ~2,5 мин. и ~5 мин. проходят зону охлаждения. Обжиг в камерных печах продолжается 10—15 мин. Необходимо строго выдерживать заданный режим обжига во избежание дефектов. Особенно важно равномерное нагревание изделий. Перепад т-ры > 3° недопустим, так как приводит к короблению изделий. Наиболее удобны для обжига электрич. печи непрерывного действия с принудительной циркуляцией воздуха и автоматич. регулировкой т-ры. Можно вести обжиг и в камерных электропечах, и в газовых трубчатых печах излучения. М. Серебрякова

12029. Защита труб и резервуаров эмалевыми покрытиями. Шваб (Schutz von Rohren und Behältern durch Emailüberzüge. Schwab A.), Techn. Mitt., 1957, 50, № 7—8, 301—303 (нем.)

Эмалированная сталь рекомендуется как материал для изготовления хим. аппаратуры. Сообщаются краткие сведения об эмалировании, о свойствах эмалированной стали: хим. устойчивости, термостойкости, теплопроводности. М. Серебрякова

12030. Белые эмали, заглушенные V_2O_5. Смолли, Кинг, Даккуэрт (V_2O_5 — opacified white enamels. Smalley A. K., King B. W., Duckworth W. H.), J. Amer. Ceram. Soc., 1957, 40, № 8, 253—255 (англ.)

Получены белые легкоплавкие эмали (Э) при введении в состав шихты свинцово-боросиликатных стекол V_2O_5 в кол-ве 3—8%. Э используются в качестве декоративных покрытий на стекле и алюминии. При введении в состав шихты ZrO_2 и TiO_2 получены Э, устойчивые к щел. и кислым р-рам. Состав химически устойчивых Э для стекла (в вес.%): PbO 35—42, SiO_2 32—34, B_2O_3 11—13, Li_2O 1—2, Na_2O 2—4, V_2O_5 3—5, ZrO_2 4—8, TiO_2 4—6, Al_2O_3 0—2. Т-ра обжига этих Э ~650°. Э для нанесения на алюминий оплавляются при 620—635°. Состав Э для алюминия (в вес.%): PbO 47—54, SiO_2 25—33, B_2O_3 2—3, Na_2O 7—9, V_2O_5 6—10, ZrO_2 0,5—2, TiO_2 0,5—1. Э можно окрашивать в пастельные тона, добавляя при размоле пигменты (1—2 вес.%). М. Серебрякова

12031. К вопросу определения прочности держания эмалей. Франке (Beitrag zum Ermitteln des Haftvermögens von Emails. Franke Ernst A.), Sprechsaal Keramik, Glas, Email, 1957, 90, № 13, 321—323 (нем.)

В дополнение к обычным методам определения прочности держания эмалей предлагаются два метода: 1) обжимка для плоских изделий и 2) растягивающий — для изделий цилиндрич. формы. Дается схематич. изображение установок и подробное изложение методики испытаний. С. Туманов

12032. Эмалированная аппаратура для химической промышленности. Шварц, Мендельзон (Aparatura emailată pentru industria chimică. Schwartz L., Mendelsohn N.), Rev. chim., 1957, 8, № 4, 255—257 (рум.; рез. русск., нем.)

Описываются произ-во эмалированной аппаратуры и результаты ее испытания в производственных условиях. Г. Фонарева

12033. Новые виды жаростойких покрытий.— (The Norton Rokide coating process for high temperature operation.—), Machinery (Engl.), 1957, 90, № 2312, 525—527 (англ.)

Фирма Norton Co. (США) разработала новые виды жаростойких покрытий, которые можно наносить не только на металлы (в том числе на Al- и Mg-сплавы), но и на неметаллич. материалы и изделия, такие как графит, стекло, керамич. и асбестовые изделия и пр. Наибольшее применение получили составы: Rokide A, содержащий 98,6% Al_2O_3 с т. пл. 2311°; Rokide Z, содержащий 98% ZrO_2 с т. пл. 2482°, и Rokide ZS, содержащий 65% ZrO_2 и 34% SiO_2 с т-рой начала остеклования 1649°. Эти материалы изготовляются в виде прутков, которые подвергаются распылению при помощи пистолетов спец. конструкции. Пруток с помощью 2 питающих роликов подается с постоянной скоростью через центральное отверстие к распылительному концу, окруженному обоймой, через которую поступает необходимое кол-во сжатого воздуха. Плавление производится при помощи ацетилено-кислородного пламени, а распыление — при помощи сжатого воздуха. Покрытия можно получать толщиной до 2,5 *мм*. Скорость нанесения зависит от применяемого материала; при толщине до 0,25 *мм* можно покрывать 450—970 *см²/час*. П. Енишерлов

12034 Д. Титансодержащие стекла и их некоторые физико-химические свойства. Блинов В. А. Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. хим.-технол. ин-т им. Д. И. Менделеева, М., 1957

12035 П. Метод гомогенизации стекла. Эйкинс (Method for homogenizing glass. Eakins Merle M.) [Pittsburgh Plate Glass Co.]. Пат. США 2746729, 22.05.56

Патентуется способ перемешивания оптич. стекла, заключающийся в том, что расплавленная стекломасса (С) под действием собственного веса непрерывно протекает через вертикально расположенный цилиндрич. резервуар сверху вниз со скоростью, достаточной для поддержания постоянства уровня С в цилиндре (Ц).

С помощью вертикально расположенной мешалки, лопасти которой установлены под углом 120° друг к другу в кол-ве 4 групп вдоль длины стержня, С придается вращательное движение против часовой стрелки. На внутренних стенках Ц неподвижно укреплены отражательные выступы, образующие между собой угол в 120° и расположенные также 4 группами по длине Ц таким образом, что каждая группа лопастей мешалки вращается между двумя соседними группами упомянутых выступов. С при движении по кругу наталкивается на отражательные выступы, вследствие чего ее вращательное движение систематически прерывается и в ней возникают турбулентные потоки, способствующие интенсивному размешиванию свили и др. неоднородностей. Стержень мешалки рекомендуется выполнять керамич. с платиновым покрытием, лопасти — платиновыми. Оптимальная скорость вращения мешалки для крона составляла 25—35 об/мин, для более тяжелых флинтов — 45 об/мин. А. Бережной

12036 П. Способ плавки стекла с удалением из него газов. Гацке (Verfahren zum Erschmelzen und Entgasen von Glas od. dgl. Gatzke Horst) [Keramische Industrie-Bedarfs-Kom.-Ges. Paul Gatzke]. Пат. ФРГ 931432, 8.08.55 [Glastechn. Berichte, 1955, 28, № 9, P47 (нем.)]

Способ осуществляется путем подачи с большой скоростью струи горючего газа на расплав стекла. Для этой цели применяют стальную трубку, представляющую собой пульсирующую горелку с самостоятельным зажиганием. С. Иофе

12037 П. Стекло для спайки с металлом. Армистед (Metal sealing glass and seal. Armistead William H.) [Corning Glass Works]. Пат. США 2743553, 1.05.56

Патентуются составы стекол, пригодные для получения газонепроницаемых спаев с металлич. сплавами, напр., с «Коваром» (в вес. ч.): Ni 29, Co 17, Mn 0,3 и Fe 53,7 или сплавом, содержащим (в вес. ч.): Ni 28, Co 18, Fe 54, которые применяются в произ-ве электронных разрядных и телевизионных трубок и т. д. Разработанные составы стекол колеблются в следующих пределах (в вес.%): SiO_2 65—75, B_2O_3 15—22, Al_2O_3 1—4, K_2O 0,6—10,5, Na_2O 0,5—2, Li_2O 0,2—1,5. Общее содержание окислов щел. металлов составляет 7,5—11 вес.%. Эти стекла отличаются от ранее предложенных уменьшенным содержанием Al_2O_3, увеличенным K_2O, существенно пониженной вязкостью в интервале т-р варки и выработки (1400—1000°) и значительно пониженной при т-рах начала размягчения и отжига (600°). Они в то же время обладают нормальным коэф. термич. расширения и хим. стойкостью и не обнаруживают расслоения на две фазы при тепловой обработке. Электросопротивление стекол, измеренное при 350°, составляло 30—500 *М ом см.* Незначительное кол-во Li_2O вводится для придания стеклам легкоплавкости. А. Бережной

12038 П. Машины для переработки стеклянных трубок и других изделий. Дихтер (Maschine zum Umformen von Glasrohren oder anderen Glasgegenständen. Dichter Jakob). Пат. ГДР 12043, 15.10.56

В машине для переработки стеклянных трубок вместо сжатого воздуха применяется вакуум. Нагретая размягченная часть трубки помещается в форму, из которой отсасывается воздух, благодаря чему эта часть трубки раздувается, принимая требуемые размеры и форму. Вакуум-форма может изготовляться цельной или из нескольких деталей. Формование можно производить как во вращающейся, так и в неподвижной форме. Этим способом можно перерабатывать как короткие, так и длинные трубки и получать изделия открытой и замкнутой формы. С. Иофе

12039 П. Оптическое стекло. Гольдаммер (Verres d'optique. Goldammer Helmut-Félix). Франц. пат. 1111775, 5.03.56

Предлагается способ обработки оптич. стекол (ОС) с одной или двух сторон с применением центрифугирования. ОС устанавливается на подставке, вращающейся на вертикальной оси, причем на внешнюю сторону стекла наносится жидкая пластич. масса, которая может быть в полимеризованном или в неполимеризованном состоянии. Если пластмасса не полимеризована, она подвергается процессу полимеризации после нанесения на ОС. Для этой цели могут применяться продукты на основе поливинилхлорида, фенольной смолы и линейных суперполиамидов. К пластмассе добавляется в-во, способное изменять ее оптич. свойства. Это в-во должно поглощать определенные световые лучи и способствовать прохождению других лучей как в видимой, так и в невидимой части спектра. Ст. Иофе

12040 П. Обработка стеклянного волокна. Эйбер, Колльер (Traitement des fibres de verre. Aber Jesse Irwin, Collier Theodore James) [Owens-Corning Fiberglas Corp.]. Франц. пат. 1116836, 14.05.56

Предметом изобретения является способ обработки стеклянных волокон (СВ) в целях повышения их механич. свойств. Наличие гидрофильных групп, которые, по-видимому, преобладают на поверхности СВ, препятствует прочной адгезии смол к волокну. Адгезию смол к СВ можно резко повысить путем обработки последних водн. композицией, содержащей поливинилацетат, ацетат амина жирной к-ты катионного характера и винилтрихлорсилан. Эта композиция образует на поверхности СВ защитное покрытие, повышающее прочность СВ и обеспечивающее хорошее сочетание его со смолами, применяемыми для произ-ва армированных стеклопластиков. Примерные составы таких композиций (в вес.%): 1) винилтрихлорсилан 0,3, поливинилацетат 4,55, конденсат пеларгоновой к-ты с тетраэтиленпентамином 0,25, ацетон 1,0, остальное — вода с добавлением аммиака и уксусной к-ты — для регулирования pH; 2) винилтрихлорсилан 0,3, поливинилацетат 1,64, конденсат пеларгоновой к-ты с тетраэтиленпентамином 0,25, остальное — вода с добавками к-т и оснований; 3) поливинилацетат 0,25—5,0, катионный амин жирной к-ты 0,01—2,0, винилтрихлорсилан 0,01—1,0. Описаны способы приготовления различных композиций. Приведены данные о прочности слоистых пластиков, изготовленных из СВ, необработанных и обработанных указанными составами. После обработки прочность на изгиб в сухом состоянии повысилась с 10 500 до 14 882 *кг/см²* (на 30%); прочность во влажном состоянии (после кипячения стеклопластиков в течение 2 час.) снизилась для необработанных СВ до 5950 *кг/см²* (до 56,7%), а для обработанных СВ до 14175 *кг/см²* (до 95,3%). С. Иофе

12041 П. Высокопрочные стеклянная нить и ткань и способ их получения (Fil et tissu de verre à haute résistance et leur procédé de fabrication) [Office National d'Etudes et de Recherches Aeronautiques]. Франц. пат. 1110796, 16.02.56

Элементарные волокна покрываются в-вом, обладающим повышенной упругостью в их продольном направлении и хорошей адгезией к ним; это в-во, являющееся замасливателем и превращающееся после обработки в упругий материал, может представлять собой смолу, резину или найлон. Замасливатель наносится на элементарные волокна непосредственно после их выхода из фильеров, затем волокна собираются в одну прядь, которая подвергается спец. обработке для превращения замасливателя в упругий материал; это превращение может быть осуществлено еще

до того, как волокна собраны в одну прядь. Согласно другому варианту замасливатель может быть нанесен на готовую ткань. С. Иофе

12042 П. Способ и аппаратура для производства стеклянного волокна. Уэббер, Хаммел (Procédé et appareil pour la fabrication de fibres de verre. Webber John J., Hummel John M.) [Owens-Corning Fiberglas Corp.]. Франц. пат. 1109458, 50.01.56

Предлагаются процесс и аппаратура, обеспечивающие осветление и поддержание строго определенной т-ры и вязкости стекломассы, предназначенной для выработки стекловолокна. Шихта или стеклянный бой плавится в бассейне, из которого стекломасса поступает в форкамеру, а затем через ряд каналов подается к фильерам. Вытягиваемые из фильеров сравнительно грубые нити попадают на пламя ряда горелок, расположенных перпендикулярно к направлению вытягивания нитей. При этом получаются тонкие стеклянные волокна, отбрасываемые потоком горючих газов на конвейерную ленту. С. Иофе

12043 П. Способ обработки стеклянных волокон и получения из них изделий (Procédé de traitement des fibres de verre et produits obtenus) [Hawley Products Co.]. Франц. пат. 1109852, 2.02.56

Предлагается способ получения изделий, состоящих из прядей элементарных стеклянных волокон (СВ), отличающийся тем, что из нарезанных прядей СВ изготовляется водн. шлам, на пряди СВ наносится некоторое кол-во нерастворимого в воде клеящего в-ва и из полученной массы образуется войлок. Клеящее в-во, нерастворимое в воде, может быть предварительно нанесено на непрерывные пряди СВ, которые затем разрезаются на части, размешиваемые в воде; либо же нарезанные СВ размешиваются в воде вместе с плавкой смолой, которая становится неплавкой после ее вулканизации и склеивает СВ, после удаления воды, в войлочную массу. Нерастворимое в воде покрытие представляет собою термореактивную полиэфирную смолу, наносимую на волокно в кол-ве до $^1/_{20}$ от веса последнего. Пряди СВ разрезаются на части длиной 3—150 *мм*, размешиваемые в воде и весовых отношениях от 1 : 9 до 9 : 1. Получаемый войлок содержит плавкую смолу, переводимую в неплавкое состояние путем вулканизации, в кол-ве 5—50% от веса СВ. С. Иофе

12044 П. Способ и аппаратура для получения веревок и тому подобных изделий из волокон термопластичных материалов, в частности из стекла. Кирхх ейм (Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Strängen od. dgl. aus Fasern thermoplastischer Stoffe, insbesondere aus Glasfasern. Kirchheim Jean Jacques) [Soc. An. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain, Chauny & Cirey]. Пат. ФРГ, 945951, 19.07.56

Волокна попадают через воронкообразный улавливатель в формующий конус, где они собираются в один жгут или ленту, или же в нижней части улавливающей воронки имеется лоток, через который проходит лента, подающая волокна к формующему конусу. С. Иофе

12045 П. Процесс и аппаратура для производства стеклянных матов (Procédé pour la fabrication de mat de verre et dispositif pour la mise en o euvre du procédé) [Industrie Chapelière de l'Aude]. Франц. пат. 1114099, 9.04.56

Предлагается способ произ-ва плит (50—1000 *г/м*²) из стекломатов, изготовленных из нарезанного волокна длиной 50 *мм*. Установка состоит из следующих основных узлов: питателя для подачи стекловолокна, автоматич. весов, конвейерной ленты, чесальной машины без авантрена, барабана для съема расчесанной ватки, второй конвейерной ленты для подачи первичной ватки на другой барабан, где она наматывается до требуемой толщины и где на нее подается связующее в виде порошкообразной сухой смолы. Стекломат со смолой подается затем в полимеризационную печь. С. Иофе

12046 П. Способ и аппаратура для образования разрывов в волокнистых материалах. Александер (Method and apparatus for fissuring fibrous materials. Alexander John D.) [Armstrong Cork Co.]. Пат. США 2717538, 13.09.55

Аппаратура для образования разрывов, простирающихся на значительную глубину с поверхности мата из минер. волокна (МВ), состоит в основном из конвейера, на который подается водн. шлам из МВ, и прокатывающего вала. Поступающий на конвейерную ленту шлам обезвоживается, образуя непрерывный мат из МВ, а прижимающий вал передвигается с несколько меньшей скоростью, чем конвейерная лента, причем образуются разрывы, идущие от поверхности мата вглубь его. С. Иофе

12047 П. Производство глазури с применением каменноугольной золы. Ота (石炭灰釉薬製造法, 太田綠), [福岡縣, Фукуока Кэн]. Японск. пат. 5970, 26.08.55

Вместо дорогостоящих материалов для изготовления глазури, которые применялись до сих пор, предлагается применять дешевую каменноугольную золу (КЗ), содержащую необходимые для получения глазури в-ва. В качестве флюса по мере необходимости добавляют полевой шпат или известь, размалывают и сплавляют при 1000—1300°. Так, напр., если взять 85% золы каменного угля месторождения Миикэ, добавить 10% карбоната кальция и 5% полевого шпата и сплавить при 1150°, то получается блестящая глазурь темно-желтого цвета. Если взять 80% золы каменного угля месторождения Миикэ, добавить 10% карбоната кальция и 10% полевого шпата и сплавить при 1150°, то можно получить блестящую полупрозрачную глазурь коричневого цвета. В. Зломанов

12048 П. Способ нанесения покрытий из карбидов металлов. Рупперт, Шведлер (Förfarande för framställning av överdrag av hårdkarbider. Ruppert W., Schwedler G.) [Metallg Sellschaft A.-G.]. Шведск. пат. 154221, 20.04.56

Покрытия из карбидов металлов 3—6 групп периодической системы, напр. Ti, V, W, получают осаждением карбидов на металлич. и неметаллич. поверхностях из галогенидов (Г) металлов, H_2 и углеводородов. Г карбидообразующих металлов взаимодействуют с газовой смесью, содержащей H_2 и летучие углеводороды, причем кол-во последних должно быть не более, чем это необходимо, исходя из их равновесия с H_2 при т-ре образования карбидов, а кол-во реагирующих Г должно быть эквивалентным (или меньшим) кол-ву летучих углеводородов. Г карбидообразующих металлов могут быть получены в том же реакторе, где происходит осаждение карбидов из газовой фазы, пропусканием галогена или галогеноводорода над металлом или его соединением при т-ре более низкой, чем т-ра выделения карбида. Смешение Г металлов, H_2 и углеводородов производят в зоне выделения карбидов, имеющей т-ру 900—1200°. Карбиды наносят на полированную поверхность стали, закаливающейся на воздухе или в масле, причем сталь должна отличаться постоянством объема. Сталь с покрытием из карбида термически обрабатывают в атмосфере нейтр. газа, преимущественно N_2. Нанесение покрытия из карбида можно производить при т-ре, принятой для термич. обработки той стали, на которую наносят покрытие; отпуск стали должен следовать непосредственно за нанесением карбида. Преимущество предлагаемого способа состоит в чи-

стоте карбидного слоя, так как при равновесии между C, H_2 и летучими углеводородами не происходит выделения C, а при соблюдении эквивалентного отношения галогенидов и углеводородов слой осажденных карбидов свободен от металлич. включений.

К. Герцфельд

12049 П. **Процесс нанесения стекловидных эмалей на стеклянные плиты. Пенуэль** (Procédé pour la vitrification d'émaux sur des plaques ou feuilles en verre, outillage pour la mise en oeuvre de ce procédé et émaux obtenus. Penouel R.). Франц. пат. 1077299, 29.11.54 [J. Amer. Ceram. Soc., 1955, 38, № 10, 175 (англ.)]

Эмали, обжиг которых производится обычно при ~600°, наносятся предварительно на стеклянные плиты или другие изделия, которые укладываются на подставки, имеющие одинаковую с изделиями форму; затем производится обжиг при требуемой т-ре. С. Иофе

См. также: Применение пластмасс при анализе стекла 11033. Техника безопасности на эмалировочном произ-ве 11771. Техника безопасности при глазуровании 11782

Вяжущие вещества. Бетоны и другие силикатные строительные материалы

Редакторы *Ю. М. Бутт, А. С. Пантелеев*

12050. **Достижения советской техники в области вибропомола и его использование в производстве строительных материалов. Гвоздарев И. П.**, Тр. совещания по применению вибропомола в пром-сти строит. материалов. М., Промстройиздат, 1957, 3—18

12051. **О роли тонкого измельчения в производстве строительных материалов. Будников П. П.**, Тр. совещания по применению вибропомола в пром-сти строит. материалов. М., Промстройиздат, 1957, 19—29

Обзор. Библ. 32 назв. М. Степанова

12052. **Местные вяжущие материалы на основе вибропомола. Ершов Л. Д.**, Тр. совещания по применению вибропомола в пром-сти строит. материалов. М., Промстройиздат, 1957, 167—170

См. РЖХим, 1956, 26447

12053. **Применение вибропомола для получения высокопрочных строительных материалов. Петров В. П., Шпаков И. В., Комохов П. Г.**, Тр. совещания по применению вибропомола в пром-сти строит. материалов. М., Промстройиздат, 1957, 57—64

Приведены результаты физ.-мех. испытаний силикальцитного материала, полученного из виброизмельченных материалов. М. Степанова

12054. **Производство извести в РНР и перспективы его развития. Гросс** (Industria varului din R. P. R. şi perspectivele ei de dezvoltare. Gross Gh.), Ind. construcţiilor şi mater constr., 1957, № 5, 288—292 (рум.; рез. русск., нем.)

Рассматриваются возможности усовершенствования шахтных известеобжигательных печей, работающих на метане, и обжига извести на буром угле и мазуте. Описана конструкция печи большой производительности, работающей на метане. М. Степанова

12055. **Зависимость усадки и активности извести от условий обжига. Часть I. Меррей** (Shrinkage, activity as functions of lime burning conditions. Part I. Murray James A.), Pit and Quarry, 1957, 49, № 11, 122—127, 152 (англ.)

Излагаются результаты исследований изменения объема при обжиге известняка в различных атмосферных условиях. Применялся высокотемпературный микроскоп Лейтца, позволяющий следить за изменениями размеров образца в зависимости от т-ры. В атмосфере азота происходит непрерывное расширение образца при всех т-рах. В атмосфере углекислоты равномерное расширение происходит до 600°, после чего оно резко ускоряется, достигая максимума при 900—1000°. При дальнейшем повышении т-ры наступает заметная усадка образца. Б. Левман

12056. **Высококачественные известняки для химической и родственных отраслей промышленности. Биджават** (High-calcium limestones for the chemical and allied industries. Bijawat H. C.), Chem. Age India, 1957, 8, № 2, 163—183 (англ.)

Дается характеристика основных месторождений высококальциевых известняков в Индии. Описываются важнейшие физ. свойства известняков, возможности их промышленного использования и технология произ-ва извести. Б. Левман

12057. **Влияние различных газов на разложение кускового известняка. Вурер, Радермахер, Лаль** (Der Einfluß verschiedener Gase auf die Zersetzung von stückigem Kalkstein. Wuhrer J., Radermacher G., Lahl W.), Tonind.-Ztg., 1956, 80, № 7—8, 100—104 (нем.)

Для исследований был выбран плотный девонский известняк (И) с об. в. 2,7 *г/см*³, пористостью 2% и содержанием CaO 55,48% и мел с об. в. 1,6 *г/см*³, пористостью 40% и содержанием CaO 53,35%. Обжиг образцов в виде цилиндрич. тел длиной 250 *мм* и диам. 85 *мм* производился в герметичной трубчатой печи. CO_2 вводилась при 700°. При 900° вводились инертные газы (ИГ) (N_2 или H_2O). Нагревание продолжалось до достижения т-ры поверхности 1020°. Опыты показали, что благодаря ИГ т-ра разложения падает на 15—20° для кускового И и на 50° для мела. Водяные пары влияют так же, как и N_2. Действие ИГ объясняется диффундированием их в зону разложения И и понижением вследствие этого парц. давления CO_2.

В. Довжик

12058. **Просеивание влажного известняка с обогревом сита. Уэстерфелд** (Screening moist limestone with heated decks. Westerfeld Stuart C.), Pit and Quarry, 1957, 49, № 11, 130—133 (англ.)

Для борьбы с забиванием отверстий вибросита при просеивании влажного известняка размером < 6 *мм* применен способ электрич. обогрева сита. Приводятся данные об оптимальных параметрах сита, проволочной сетки, электротрансформаторов. Сито должно быть изготовлено из нержавеющей стальной проволоки 1,2—1,5 *мм*. Электрообогрев обеспечивает удаление влажной пленки с частиц известняка и бесперебойную работу вибросита. Б. Левман

12059. **Новый известковый завод с вращающейся печью. Атли** (West End chemical's new rotary-kilm lime plant. Utley Harry F.), Pit and Quarry, 1957, 49, № 11, 138—140, 142 (англ.)

Вместо 4 шахтных печей, работавших на дорогом коксе, установлена вращающаяся печь Трейлор 2,4 × × 102 *м*, работающая на природном газе и дающая 140 *т* извести в сутки. Печь оснащена контрольно-измерительной аппаратурой и автоматически регулируется. Наряду с известью ценным продуктом произ-ва является CO_2, который по выходе из печи проходит последовательно через 2 водяных скруббера и в очищ. виде подается в компрессоры з-да кальцинированной соды. В сутки получают ~ 200 *т* CO_2. Б. Левман

12060. **Завод по производству извести с вращающейся печью в штате Айова. Троффер** (Iowa's rotary kiln lime plant. Trauffer Walter E.), Pit and Quarry, 1957, 49, № 11, 101—104, 156 (англ.)

Известняк из карьера частью используется как щебень, частью как сырье для обжига извести. Отсеянные фракции сырья размером < 12 *мм*, а также мелкие частицы размером < 6 *мм* после сепарации используются как заполнители для асфальтобетона, для известкования почвы и для др. целей. Б. Левман

12061. **Исследование свойств тонкоизмельченного известково-песчаного вяжущего и разработка технологии изготовления стеновых камней на его основе. Кржеминский С. А.**, Тр. совещания по применению вибропомола в пром-сти строит. материалов. М., Промстройиздат, 1957, 180—208

При изготовлении изделий на основе смешанных известково-песчаных вяжущих наиболее целесообразно сочетать 2 типа твердения — гидратационный и гидросиликатный. Для этого необходимо применять смешанное известково-песчаное вяжущее, приготовленное на основе молотой негашеной извести, и комбинированный режим твердения изделий, предусматривающий вначале создание условий, необходимых для осуществления гидратационного твердения извести, а затем тепловлажностную обработку изделий насыщ. водяным паром. Удовлетворительные результаты дает пропаривание при нормальном атмосферном давлении и т-ре ~ 80—85°. М. Степанова

12062. **О количестве извести в известково-песчаных автоклавных материалах. Шварцзайд М. С., Болквадзе Л. С**(კირ-ქვიშოვან ავტოკლავურ მასალებში კირის რაოდენობის შესახებ. შ ვ ა რ ც ზ ა ი დ ი მ., ბ ო ლ ქ ვ ა ძ ე ლ.), საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მოამბე, Сообщ. АН ГрузССР, 1957, 18, № 5, 571—576 (груз.)

12063. **Пеносиликат и его физико-технические свойства как материала для несущих конструкций. Дивакова Е. К.**, Тр. Горьковск. инж.-строит. ин-та, 1957, вып. 26, 109—144

12064. **Известково-песчаные материалы в строительстве Эстонской ССР. Райдна** (Lubi-liivtooted Eesti NSV ehitustegevuses. Raidna V.), Eesrindlikke ehituskogemusi Eesti NSV-s. Kogumik 1, Tallinn, 1956, 35—46 (эст.)

Обзор. М. Степанова

12065. **Глиняно-известковые краски. Самохин Г.**, Строит. материалы, 1957, № 7, 39

Приведены составы и результаты опытной проверки. М. Степанова

12066. **Исследование текучести частиц различных модификаций гипса. Сэкия, Сэтояма** (石膏系粒子の流動化について。關谷道雄,瀬戸山克己）,窯業協會誌, Ёгё кёкайси, J. Ceram. Assoc., Japan, 1957, 65, № 736, 69—75 (японск.; рез. англ.)

Исследовали текучесть частиц двуводного гипса, полугидрата и ангидрита. Образцы получали из побочного продукта в произ-ве соли и из природного гипса, который прокаливали в течение 30 мин. при 180, 500 и 800°. Изучали поведение фракций 0,0300—0,147; 0,0147—0,0104; 0,0104—0,0074 и < 0,0074 *см*. Для сравнения брали такие же фракции нормального песка. Опыты проводили в стеклянной трубке диам. 5 *см* и длиной 1 *м*. Частицы размером 0,0300—0,0074 *см* обладают хорошей текучестью, хотя и меньшей, чем соответствующая фракция песка. Наименьшей текучестью обладает двуводный гипс. Частицы мельче 0,0074 *см*, за исключением частиц двуводного гипса, являющегося побочным продуктом, дают «зависание». Когда высота слоя превышала двойной диаметр трубки, во всех случаях наблюдалось агрегирование частиц. Высота «кипящего» слоя тем больше, чем меньше навеска и чем крупнее частицы. Высота слоя увеличивается с возрастанием уд. веса порошка. И. Смирнова

12067. **Сравнение польского стандарта PN-B-04360 с зарубежными стандартами. Добжинская** (Polska norma PN-B-04360 w świetle norm zagranicznych. Dobrzyńska Regina), Mater. budowl., 1957, 12, № 6, 165—171 (польск.)

Проводится сравнение польского стандарта на гипсовые вяжущие (ГВ) со стандартами СССР, США, Англии, Франции, Германии и Японии. Б. Левман

12068. **Перспективы развития цементной промышленности СССР. Логинов З.**, Вопр. экономики, 1956, № 11, 18—32

12069. **Ценный опыт китайских цементников. Кузнецов А.**, Строит. материалы, 1957, № 7, 32—34

Приведены показатели работы печей с конвейерными колосниковыми решетками и схема помола сырья по замкнутому циклу. М. Степанова

12070. **Цементная промышленность Индии. Варма** (Cement industry in India. Varma M. C. P.), Indian Ceram., 1956, 3, № 9, 277—281 (англ.)

Обзор. М. Степанова

12071. **Расчет минералогического состава цементного клинкета и его влияние на прочность цемента. Ландау, Шербан** (Calculul constituenților mineralogici din clincherul de ciment și influența lor asupra rezistențelor cimentului. Landau H., Șerban M. A.), Ind. construcțiilor și mater. constr., 1957, № 4, 239—245 (рум.; рез. русск., нем.)

Сравниваются 3 метода расчета. Отмечается, что наиболее удобным и простым является советский метод с использованием номограмм. М. Степанова

12072. **Микровключения в сырьевой муке. Цаккарини** (I microfossili nelle farine per clinker. Zaccarini Sergio), Ind. ital. cemento, 1957, 27, № 5, 120—123 (итал.)

Установлено, что обычно в сырьевой муке остаток на сите имеет состав, отличающийся от состава самой муки, и обогащен частицами достаточно твердого кальцита. Диаметр их относительно велик, но они полностью вступают в хим. р-цию при обжиге. Описан прибор для быстрого определения свободной извести. И. Смирнова

12073. **Сравнительное изучение некоторых групп солей как возможных минерализаторов при обжиге портландцементного клинкера. Окороков С. Д., Голынко-Вольфсон С. Л., Шевелева Б. И., Яркина Т. Н.**, Цемент, 1957, № 3, 5—11

Изучено влияние хлоридов, карбонатов, фосфатов, нитратов и сульфатов (соли Na, Ka, Mg, Ca, Ba, Al и Fe), а также окисей металлов на алюминатно-алитовый и обычный клинкер. Минерализующее действие солей зависит как от аниона, так и от катиона соли. Наименьшей эффективностью при обжиге до т-ры 1300° обладают хлориды; несколько более эффективны карбонаты. Среди фосфатов есть соли, более эффективные, чем CaF_2 (соли Zn, Al, Fe). Наибольшее минерализующее действие оказывают сульфаты (за исключением $BaSO_4$ и $CaSO_4$). Из катионов наиболее эффективны Zn и Fe (2- и 3-валентный), наименее эффективен Ba. Окиси ряда металлов (ZnO, Fe_2O_3, FeO, MnO, TiO_2) более эффективны, чем CaF_2; MgO, Cr_2O_3 близки по эффективности к CaF_2, наименее эффективна BaO. Практич. интерес представляют $ZnSO_4$, $FeSO_4$ и $CaSO_4$. При обжиге до 1300° замена половинного кол-ва CaF_2 соответствующим кол-вом той или иной сернокислой соли (преимущественно солями 2-валентного Fe, Al и Zn, сернокислым окислом железа и $CaSO_4$) дает значительное повышение минерализующего эффекта. Г. Копелянский

12074. **Обзор материалов по определению клинкерных минералов методом рентгеноанализа порошка. Миджли** (A compilation of X-ray powder diffrac-

tion data of cement minerals. Midgley H. G.), Mag. Concrete Res., 1957, 9, № 25, 17—24 (англ.)

Рентгеновский анализ применяется для идентификации клинкерных минералов. Исследуемый образец помещается в капилляр из ацетатцеллюлозы диам. 0,2 *мм*. Минимально определимые кол-ва минералов составляют (в %): C_3S 5, C_2S 15, C_3A 3, ферриты 5, CaO 2, MgO 1,5. И. Смирнова

12075. Процессы изотопного обмена и диффузии в силикатах кальция. Волконский Б. В., Судакас Л. Г., Цемент, 1957, № 3, 17—19

Изложены результаты исследований процесса изотопного обмена между свободной CaO, β-C_2S, γ-C_2S, а также процесса диффузии между радиоактивным изотопом Ca^{45} и C_3S. Процесс связывания CaO, β- и γ-C_2S, а также изотопный обмен определялись по падению активности фенольно-спиртовой вытяжки из спеков, полученных путем обжига шихты, составленной из β-C_2S или γ-C_2S и свободной CaO с меченым изотопом Ca^{45}. Процесс диффузии изучался путем просчитывания на установке «Б» активности слоев, срезаемых последовательно с таблетки C_3S, на поверхность которой был нанесен тончайший слой $Ca^{45}O$, подвергнутой обжигу. Установлено, что изотопный обмен между CaO и β-C_2S идет более интенсивно, чем между CaO и γ-C_2S. Определена величина энергии активации диффузии Ca^{45} в C_3S, равная 95 000 *кал/моль*, и коэф. *A* для определения параметров диффузии Ca^{45} в C_3S, равный $5,5 \cdot 10^3$ *см²/сек*. М. Маянц

12076. Метод расчета удельного веса силикатов кальция по их показателям светопреломления. Хауисон, Тейлор (A method for the calculation of the specific gravities of calcium silicates from their refractive indices. Howison J. W., Taylor H. F. W.), Mag. Concrete Res., 1957, 9, № 25, 13—16 (англ.)

Исходя из того, что мол. рефракция является аддитивной функцией состава органич. в-в и некоторых простых ионных кристаллов, авторы предложили способ определения уд. веса (УВ) безводных и гидратированных силикатов кальция на основе средних показателей светопреломления. Составлены таблицы, в которых даются УВ, определенные эксперим. путем, расчетные и теоретич. (на основе содержания элементарных ячеек), а также соответствующие им величины показателей светопреломления. Приводятся ф-лы для расчета УВ. Полученные расчетным путем величины, как правило, совпадают в пределах ±2% с измеренными экспериментально по методу суспензии или пикнометром. Б. Левман

12077. Синтез модификаций $2CaO \cdot SiO_2$ и их исследование. Ямагути, Миябэ, Амано, Комацу (2CaOSiO₂ 各變態の標準試料の合成と確認. 山口悟郎, 宮部久子, 天野藤江, 小松進), 窯業協會誌, Ёгё кёкайси, J. Ceram. Assoc. Japan, 1957, 65, № 737, 99—104 (японск.; рез. англ.)

Чистые кристаллы различных модификаций $2CaO \cdot SiO_2$ синтезировались следующим образом. 1. γ-C_2S : смесь $CaCO_3$ и силикагеля, взятых в определенном соотношении, обжигается в Pt-тигле при 1550° в течение 1 часа и затем охлаждается. 2. β-C_2S : γ-C_2S нагревается до 1000° и охлаждается до комнатной т-ры. 3. α′-C_2S : 4,5 вес.% B_2O_3 добавляется к смеси $CaCO_3$ и силикагеля. Полученная смесь обжигается при 1550° в Pt-тигле в течение 1 часа и быстро охлаждается. 4. α-C_2S : 5 вес.% P_2O_5 добавляется к смеси $CaCO_3$ и силикагеля и обжигается, как предыдущая с последующим быстрым охлаждением. Приведены результаты рентгеноструктурного анализа полученных модификаций. М. Степанова

12078. Современные представления о гидратации цементов. Брокар (Idées actuelles sur l'hydratation des ciments. Brocard J.), Silicates industr., 1956, 21, № 6-7, 271—279 (франц.)

Приведен обзор работ по вопросу о гидросиликатах и гидроалюминатах кальция, а также о сульфоалюминате. Рассмотрены результаты рентгенографич. и электрономикроскопич. исследований гидратированного C_3S и портланд-цемента. Библ. 28 назв. И. Смирнова

12079. Кристаллы тоберморита в гидратированном цементе. Гейз, Робертсон (Unbroken tobermorite crystals from hydrated cement. Gaze R., Robertson Robert H. S.), Mag. Concrete Res., 1957, 9, № 25, 25—26 (англ.)

Кристаллы тоберморита (Т) были получены в портланд-цементном тесте с добавкой асбеста и исследовались в электронном микроскопе. Установлено, что Т образовался в пластинчатой форме. Предполагают, что эти пластинки имеют толщину, равную двум молекулам, что является миним. размером для Т. Б. Левман

12080. Изучение взаимодействия алюминатов кальция с раствором извести. Морозов Е. И., Цемент, 1957, № 3, 19—21

При исследованиях взаимодействия CA и C_5A_3 с насыщ. р-ром извести при помощи радиоактивного изотопа Ca^{45} установлено, что при наличии избытка $Ca(OH)_2$ в разб. суспензиях при 25° и 0° CA и C_5A_3 подвергаются гидролизу до C_3A и H_2O. Данные радиохим. исследований подтверждены рентгеновским анализом. Г. Копелянский

12081. Ложное схватывание как результат влияния полуводного сульфата кальция в цементе. Йосии, Мураками (セメント中の半水石膏に起因する偽凝結, 吉井豊藤丸, 村上義一), 窯業協會誌, Ёгё кёкайси, J. Ceram. Assoc. Japan, 1957, 65, № 737, 123—129 (японск.; рез. англ.)

Ложное схватывание (ЛС) цемента связано со сроком схватывания полуводного гипса. ЛС наступает в том случае, когда цемент содержит определенное кол-во полугидрата, а схватывание последнего наступает в течение 1—5 мин. после затворения. Для предупреждения ЛС можно применить следующие меры: хранить цемент во влагонепроницаемых мешках, добавить в бетономешалку небольшое кол-во двугидрата; понизить т-ру в мельнице при помоле цемента, чтобы сохранить часть гипса в двуводной модификации. Б. Левман

12082. О значении тонкого помола для производства цементов с микронаполнителями. Пантелеев А. С., Тр. совещания по применению вибропомола в пром-сти строит. материалов. М., Промстройиздат, 1957, 114—119

Цементы с карбонатным (известняк) микронаполнителем целесообразно готовить по способу двухступенчатого помола, при котором вначале размалывается клинкер до необходимой тонкости, а затем добавляется дробленый известняк для последующего уже совместного помола. Цементы с микронаполнителем из кварцевого песка возможно получать как совместным помолом, так и двухступенчатым. Последний способ помола требует больше времени, однако качество цемента в этом случае повышается. М. Степанова

12083. Пуццолановые цементы с высокой химической стойкостью и нормальным твердением. Применение пылевидной золы для изготовления цемента. Фуйу (Ciments aux pouzzolanes à haute résistance chimique et durcissement normal. Applications à la fabrication de ciments aux cendres volantes. Fouilloux P.), Silicates industr., 1957, 22, № 6, 336—342. Discuss., 341, 342. Rev. matér. constr. et trav. publics, 1957, № 502, 191—196 (франц.; рез. англ.)

Во Франции с 1951 г. выпускаются предложенные автором шлако-портланд-цементы с добавкой пылевидной золы, имеющие марку 300 и 375 в пластичных р-рах. Р-ры и бетоны на этих цементах не расслаиваются, не дают трещин, обладают высокой водонепроницаемостью, малым тепловыделением и очень высокой стойкостью к сульфатной, магнезиальной, углекислотной агрессии и к гуминовым к-там. Тонкость помола цемента характеризуется остатком на сите 4900 *отв/см*² 8%. И. Смирнова

12084. Химическая стойкость цемента. Киситани (耐蝕モルタル. 岸谷孝一), 建築技術, Кэнтику гидзюцу, Build. Engng, 1955, № 47, 20—25 (японск.; рез. англ.)

Описаны химически стойкие цементы — гидравлич., на основе кремнефтористого натрия, глицерина и фурфурола. В. Горшков

12085. «Гитафран» для производства кислото- и щелочестойкого цемента. Йокояма (耐酸, 耐アルカリセメント用ヒタフラン. 横山亮次), 日立評論, Хитати хёрон, Mag. Electr. and Mech. Engrs, 1956, 38, № 7, 71—78 (японск.)

Приведены результаты исследования добавки «Гитафран» (разновидности фурановой смолы) на кислото- и щелочеустойчивость цемента. М. Гусев

12086. Завод по одновременному получению серной кислоты и цемента в Англии.— (Sulphuric acid and cement production. A dual-purpose factory in Britain.—), Indian Constr. News, 1957, 6, № 5, 51—52 (англ.)

См. РЖХим, 1957, 66831.

12087. Расширение цементного завода. Троффер (Expansion at Bessemer Limestone. Trauffer Walter E.), Pit and Quarry, 1957, 49, № 9, 136—138, 140—142, 168 (англ.)

Приведено описание оборудования и технологич. процесса. И. Смирнова

12088. Расширение цементного завода. Эйвери (Cement plant expands — twice within five years. Avery William M.), Rock Prod., 1957, 60, № 6, 90—93, 174, 176, 177 (англ.)

Описаны работы по расширению з-да фирмы Lehigh Portland Cement Co., работающего по мокрому способу. З-д оборудован четырьмя вращающимися печами диам. 3,15 *м* и длиной 114 *м*. Производительность печи составляет 375—407 *т* в сутки. И. Смирнова

12089. О шахтных цементных печах. Накаясу (セメントシヤフトキルンについて. 中安閑一), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1957, 21, № 5, 322—327 (японск.)

12090. Спиральный подогреватель на заводе Коплей. Троффер (Coil type preheater raises fuel efficiency, capacity at Coplay plant. Trauffer Walter E.), Pit and Quarry, 1957, 49, № 7, 78—80, 88 (англ.)

Установленный на американском цементном з-де спиральный подогреватель (СП) предназначен для подготовки сырьевой муки при сухом способе произ-ва. Сырьевая мука подается из силосов в бункер, где разрыхляется сжатым воздухом, после чего поступает в стальные трубы СП общей длиной 600 *м* при наружном диам. 162 *мм*. Трубы заключены в вертикальный стальной кожух, через который пропускаются горячие газы из печи. Т-ра газов 760—815°. Мука, проходя по трубам, омываемым газами, подогревается до 700° и поступает в печь вблизи обреза, в так называемый «газовый мешок», где скорость газов незначительна и вследствие этого унос пыли очень невелик. Охладившиеся газы проходят через батарею циклонов и очищаются от пыли, которая через конусообразную воронку в нижней части кожуха выводится наружу и с помощью шнеков возвращается в печь. Короткая печь 3,37 × 60 *м* после установки СП дает в среднем 510 *т/сутки* клинкера. Расход тепла на обжиг 1200 *ккал/кг* клинкера. Б. Левман

12091. Механизация транспортировки цемента. Лейтер (Návrh mechanisace při dopravě a zpracování volného cementu. Leiter A.), Mechanisace, 1957, 4, № 4, 143—145 (чешск.)

12092. Тонкоизмельченные очажные цементы. Бутт Ю. М., Фальков И. А., Ивахно Н. В., Тр. совещания по применению вибропомола в пром-сти строит. материалов. М., Промстройиздат, 1957, 171—179

На основе очажных остатков кольцевых известе-обжигательных печей можно получить путем тонкого помола без всяких добавок очажный цемент марки 50—150 *кг/см*², пригодный для получения кладочных р-ров. Приведены физ.-мех. свойства. М. Степанова

12093. О применении вяжущих веществ из сланцевой золы. Маддисон, Оямаа (Põlevkivituhksideainete kasutamise võimalustest ja kogemustest. Maddison O., Ojamaa E.), Eesrindlikke ehituskogemusi Eesti NSV-s. Kogumik 1, Tallinn, 1956, 27—35 (эст.)

12094. Высокосульфатный шлаковый цемент. Ямаути (高硫酸澤スラグセメント. 山内俊吉), 窯業協會誌, Ёгё кёкайси, J. Ceram. Assoc., Japan, 1956, 64, № 720, C84—C88 (японск.)

Рассматриваются свойства сульфатно-шлакового цемента, содержащего 80—85% шлака, 5—12% ангидрита, 5—10 каустич. доломита. М. Гусев

12095. Производство строительных элементов из пластичного шлакового цемента. Ленкевич (Produkcja elementów budowlanych z żużlowego cementu plastycznego. Lenkiewicz Władysław), Mater. budowl., 1957, 12, № 7, 198—203 (польск.)

При помоле пластичного шлакового цемента (ПШЦ) в больших мельницах повышается т-ра шлама и наблюдаются явления ложного схватывания. Оптимальный размер мельницы 0,8 × 5 *м*, число оборотов — 27 в мин. В качестве активизаторов применяется в основном портланд-цемент марки «250» (20—30%), в некоторых случаях — известь или гипс. Заполнителем служит топливный шлак. Для более широкого применения ПШЦ необходимо организовать передвижные помольные установки. Б. Левман

12096. Отливка в формы с цементным связующим. Цейзер (Le moulage au ciment. Zeiser J.), Fonderie belge, 1957, № 7-8, 181—201 (франц.)

Применяется следующий состав для изготовления форм: кремнеземистый песок с размером зерен 0,25—1 *мм*, быстротвердеющий цемент со сроком схватывания 3 часа и вода в кол-ве ~ ²/₃ от процентного содержания цемента. Этот состав применяется для отливок весом от 2 до 60 *т*. Приведена подробная характеристика свойств различных цементов и шихты для изготовления форм. Описана технология подготовки песка, требования к моделям и процесс отливки. И. Смирнова

12097. Некоторые вопросы теории бетона. Новопашин А. А., Тр. Куйбышевск. инж.-строит. ин-та, 1957, вып. 4, 3—20

При помощи спец. вискозиметра (воронка НИКИ) изучена вязкость цементного теста в зависимости от В/Ц и нормальной густоты цемента (Ц) и дана ф-ла, связывающая эти величины. Показано, что на прочность (П) р-ра, помимо В/Ц, влияет величина отношения между песком и Ц, что объясняется хим. взаимодействием между песком и $Ca(OH)_2$ и снижением В/Ц в контактном слое. Максим. П отвечает такая величина песок/Ц, при которой цементный камень заполнит все пустоты между песчинками и покроет поверхность их слоем миним. толщины. Чем

крупнее песок, тем более тощий состав отвечает максим. П. При низких В/Ц, когда П цементного камня, по-видимому, повышает П контакта, максимум исчезает. При равных В/Ц р-р на мелких песках обладает, как правило, большей П, чем на крупных.
В. Довжик

12098. **Влияние дозировки цемента на некоторые свойства бетона. Симпличану** (Influenţa dozajului de ciment asupra unor proprietăţi ale betonului. Simpliceanu V.), Ind. construcţiilor şi mater. constr., 1957, № 3, 166—170 (рум.; рез. русск., нем.)

При приготовлении бетонной смеси принимались различные дозировки цемента: от минимально допустимой до чистой цементной пасты. На основании полученных данных была установлена степень максим. использования цемента.
М. Степанова

12099. **Цемент и бетон для морских гидротехнических сооружений. Фудзии** (海水工事用セメントとコンクリート. 藤井光蔵), セメントコンクリート, Сэмэнто конкурито, Cement and Concrete, 1956, № 110, 15—30 (японск.)

Рассматриваются требования, предъявляемые к цементам для морских гидротехнич. сооружений, и описываются мероприятия по улучшению свойств гидротехнич. бетона.
М. Гусев

12100. **Добавки к бетонам и растворам в современном строительстве. Херинг** (Beton- und Mörtelzusatzmittel im modernen Bauwesen. Härig Siegfried), Baustoff, Baumaschine, 1957, 5, № 7, 253—259 (нем.)

Обзор. Библ.: 10 назв.
Е. Штейн

12101. **Добавки, повышающие качество бетона. Ротфукс** (Zusatzmittel zur Gütesteigerung des Betons. Rothfuchs Georg), Baustoff, Baumaschine, 1957, 5, № 7, 260—263 (нем.)

Обзор, посвященный пластифицирующим, воздухововлекающим и уплотняющим добавкам в бетоне и р-рах.
Е. Штейн

12102. **Основные результаты длительных испытаний морозостойкости гидротехнических бетонов с поверхностноактивными добавками. Горчаков Г. И.**, Сб. Моск. инж.-строит. ин-та, 1957, № 15, 49—60

Рассматривается влияние пластифицирующих и гидрофобизирующих добавок на долговечность бетонов гидротехнич. сооружений в зоне переменного уровня. Отмечается, что основной причиной относительно быстрого разрушения бетона этой зоны является необратимая направленная миграция воды в этой части массива. Проведено исследование поведения бетонов при попеременном замораживании и оттаивании на лабор. образцах, изготовленных на цементе с содержанием 92% клинкерной части (C_3S = = 52,6%, C_3A = 4,6%) и 8% вольского трепела с 3% полуводн. гипса. В качестве заполнителей использовались кварцевый песок и щебень подмосковных известняков. Отмечается положительное действие поверхностноактивных добавок на бетоны, приготовленные на пуццолановом и карбонатном портланд-цементах.
Э. Эршлер

12103. **Сравнение бетонов, приготовленных с применением различных воздухововлекающих добавок. Хосоя, Кадокава** (各種 AE 材による AE コンクリートの比較. 細谷辰正, 門川哲男), 土木技術, Добоку гидзюцу, 1955, 10, № 7, 17—21, 24 (японск.)

Установлено, что бетоны с применением воздухововлекающих добавок — винсоловой смолы, дарекса и пуццолита отличаются меньшей водопотребностью, а следовательно, и более высокой прочностью. М. Гусев

12104. **О сцеплении между составляющими бетона. Ленчнар** (Nieco o przyczepności i zwilżalności betonu. Lęcznar Franciszek), Cement. Wapno. Gips., 1957, 13, № 6, 123—126 (польск.)

Излагаются современные представления о явлениях адгезии применительно к бетону, как сложной системе твердой, жидкой и газообразной фаз. Описываются результаты опытов по выяснению характера и величины сцепления между вяжущим и заполнителями в бетоне. Отмечается, что бетон с крупным песком обладает большей проницаемостью для воды и нефти, чем бетон с мелким песком, поскольку в этом случае вяжущее хуже сцепляется с крупными гладкими зернами. Рассматриваются условия адсорбции жидкости на поверхности твердых частиц в бетоне и проникновения ее в капилляры.
Б. Левман

12105. **Опыт производственного применения быстротвердеющего бетона. Светинская И. А.**, Новая техн. и передов. опыт в стр-ве, 1957, № 7, 5—7

12106. **Легкие бетоны. Маньковский, Михаляк** (Betony lekkie. Mańkowski Bronisław, Michalak Stanisław), Mater. budowl., 1957, 12, № 7, 210—215; № 8, 230—234 (польск.)

Рассматриваются основные характеристики легких бетонов (ЛБ) и их преимущества. Дается подробный обзор развития произ-ва ЛБ в Польше. Приводятся среднегодовые и месячные данные о качеств. показателях изготовляемых ЛБ (прочность и уд. вес). По прочности выпускаемые ЛБ полностью удовлетворяют требованиям строительства. Предлагаются мероприятия по улучшению контроля состава и качества ЛБ.
Б. Левман

12107. **Приготовление легких бетонов с использованием легких естественных заполнителей из местных ресурсов. Шербан** (Betoane de greutate redusă prin folosirea agregatelor naturale uşoare locale. Şerban M. A.), Ind. construcţiilor şi mater. constr., 1957, № 3, 171—175 (рум.; рез. русск., нем.)

Обзор.
М. Степанова

12108. **Основы получения легкого бетона определенной прочности. Ротфукс** (Grundlagen für die Herstellung von Leichtbeton mit bestimmter Druckfestigkeit. Rothfuchs Georg), Betonstein-Ztg, 1957, 23, № 7, 511—514 (нем.; рез. англ., франц.)

Предлагается метод расчета прочности W легкого бетона по ф-ле $W_{28} = Z/P \cdot N \cdot A$, где Z — расход цемента на 1 *м*^{3} бетона в *кг*, N — активность цемента в *кг/см*^{2}, P — объем пор в *л/м*^{3} бетона, A — коэф., равный для легкого бетона в среднем 0,4. Указывается, что прочность легкого бетона в противоположность обычному меньше зависит от В/Ц, чем от отношения Z к P. P в *л* вычисляется по ф-ле $P = (1 - \gamma_0/\gamma_y) \cdot 1000$, где γ_0 — об. вес бетона, γ_y — уд. вес бетона, или определяется при помощи номограммы по об. (насыпному) и уд. весам заполнителя и по расходу цемента на 1 *м*^{3} бетона. Расход цемента находится по номограмме. Ф-лы и номограммы пригодны для назначения состава бетона заданной прочности.
Е. Штейн

12109. **Основы теории расчета составов шлакобетона по удельному расходу воды и цемента. Вольф И. В.** В сб.: Доменные шлаки в стр-ве. Киев, Госстройиздат УССР, 1956, 387—402

Ф-лы для определения прочности бетона вида $R_б = R_ц/A\,(В/Ц)^n$ или $R_б = A_1 R_ц\,(Ц/В - 0{,}5)$, по мнению автора, ошибочны, так как они учитывают плотность цементного клея и р-ра (бетона) лишь данного конкретного состава. Изменение плотности бетона может наблюдаться при одном и том же значении В/Ц. Автор рекомендует для определения прочности бетона ф-лу $R_б = A R_ц N$, где N — показатель эффективности клеющей основы, равный произведению цементноводного отношения на клеебетонное отношение $N = Ц/В \cdot К/Б$. Составы бетона рекомендуется выражать не по объему или по весу, а в весовых процентах. Соотношение

между крупным и мелким заполнителем устанавливается в зависимости от пустотности щебня. При этом рекомендуются следующие коэф. избытка песка: для мелких песков от 0,95 до 1,05; для песков средней крупности от 1,06 до 1,1; для крупносернистых песков от 1,11 до 1,15. Расход материалов в *кг/м³* определяется умножением об. веса свежеуложенной бетонной смеси на весовые проценты его составляющих. Расчет состава шлакобетона заканчивается определением показателя эффективности использования цемента в бетоне($g'_ц$) по ф-ле $g'_ц = Ц \cdot R_ц / 100 \cdot R_б$. Чем меньше величина $g'_ц$, тем экономичнее подобран состав бетона. Г. Копелянский

12110. Вулканические шлаки как заполнители для легких бетонов. Саакян В. О., Изв. АН АрмССР. Сер. техн. н., 1957, 10, № 3, 59—68 (рез. арм.)

12111. Крупнопористый бетон. Докелин (Korebetoon. Dokelin S.), Eesrindlikke ehituskogemusi Eesti NSV-s. Kogumik 1; Tallinn, 1956, 56—62 (эст.)

12112. Опыт производства керамзита в Чехословакии. Щербаков С. Н., Новая техн. и передов. опыт в стр-ве, 1957, № 6, 23—27

Приводятся технология и опыт произ-ва керамзита (К) в США, Англии, Чехословакии, Дании и др. в зависимости от свойств сырья сухим, полусухим и мокрым способами. В США при обжиге К применяются агломерационные решетки. Приведены результаты исследований влияния на качество К хим. состава сырья и режима обжига. Установлено, что хорошее качество К получается при широком диапазоне физ.-хим. свойств сырья; при наличии $Fe_2O_3 > 15\%$ требуется добавка увеличенного кол-ва щелочи. Д. Шапиро

12113. Заполнители для бетона плотины Monticello. Атли (Concrete aggregates for Monticello Dam supplied by commercial producer. Utley Harry F.), Pit and Quarry, 1957, 49, № 10, 123, 124, 128 (англ.)

При произ-ве бетонных работ заполнитель крупностью 150 *мм* применяли в естественном состоянии (без дробления). Песок промывали. Расход цемента и пуццоланы на 1 *м³* бетона равнялся соответственно 107—149 *кг* и 42—60 *кг*. Кол-во крупного заполнителя в бетоне составляло 50%. Т-ра бетонной смеси при укладке равнялась 20°. Заполнитель и вода предварительно охлаждались. И. Смирнова

12114. Разработка и применение порфира в Бельгии. Жак (L'industrie Belge du porphyre. Jacques Léon), Industrie (Belg.), 1957, 11, № 3, 143—151 (франц.)

12115. Экспериментальное изучение пористости заполнителя. Нагасима (骨材空げきの實驗的研究. 長島弘), メメント技術年報, Сэмэнто гидзюцу нэмпо, Proc. Japan Cement Engng Assoc., 1956, 10, 288—294 (японск.)

12116. О разбухании инертных заполнителей вследствие их увлажнения. Клайн (Cu privire la unele probleme de înfoiere ale agregatelor, datorită umidităţii. Klain B.), Ind. construcţiilor şi mater. constr., 1957, № 4, 245—250 (рум.; рез. русск., нем.)

Приведена ф-ла объемной поправки, вводимой для обеспечения правильного соотношения между компонентами бетонной смеси. М. Степанова

12117. Современный завод на карьере в Фолкстоне. (Modern plant at a Folkestone Quarry.—), Cement, Lime and Gravel, 1957, 32, № 1, 3—6 (англ.)

Описан з-д, использующий в качестве сырья гравийно-песчаные отложения со дна озера. И. Смирнова

12118. Влияние морской воды на бетон. Целмич (Uticaji morske vode na beton. Celmić Ivo), Građevinar, 1957, 9, № 6, 141—151 (сербо-хорв.)

12119. К вопросу о коррозии бетона. Вейсс (Hozzászólás Regele Zoltán «Betonkorrózió» című cikkéhez. Weiss György), Mélyépítéstud. szemle, 1955, 5, № 12, 563—568 (венг.)

Автор делит бетоны по их стойкости в агрессивных средах на 8 классов. Рассматриваются виды коррозии, типичные для венгерских вод. Д. Пюшпеки

12120. Эрозия бетона под действием углекислоты. Цунэяма (コンクリートに對する腐食性炭酸. 常山[illegible]太郎), セメントコンクリート, Сэмэнто конкурито, Cement and Concrete, 1955, № 106, 35—37 (японск.)

Кратко изложены результаты исследований ряда авторов (Тильманса, Ауэрбаха и др.) по определению влияния CO_2 на механич. прочность цементов различного состава. М. Гусев

12121. Меры защиты бетона от химической агрессии. Клаузен (Maßnahmen gegen Betonzerstörungen infolge chemischer Einflüsse. Clausen H. P.), Baustoff, Baumaschine, 1957, 5, № 7, 264—268 (нем.)

Обзор. Библ.: 6 назв. Е. Штейн

12122. Защита сооружений от разрушения и способы повышения качества строительных материалов. Оль (Bautenschutzmittel und wertverbessernde Bauhilfsmittel. Ohl Fritz), Chem. Rundschau, 1957, 10, № 11, 248—251 (нем.)

Рассматривается целесообразность использования поливинилацетата (П) в качестве гидрофобного слоя, наносимого на бетонные поверхности. Рекомендуется применение в строительстве так называемых масляных смесей, добавляемых к извести, известково-цементным р-рам и бетонам с целью порообразования и достижения большей подвижности смесей. Е. Штейн

12123. Эффективность и стоимость битумных покрасок по бетону. Фарнер (Über die Wirksamkeit und Kosten bituminöser Anstriche auf Beton. Farner Rudolf), Chem. Rundschau, 1957, 10, № 11, 252—253 (нем.)

12124. Набухание раствора, предназначенного для бетонирования с предварительно уложенным заполнителем и последующей инъекцией цементного раствора. Кайхо, Кобаясу (プレパクトモルタルの膨脹効果, 海保久雄, 小林一輔), セメントコンクリート, Сэмэнто конкурито, Cement and Concrete, 1956, № 110, 60—62 (японск.)

Рассматривается зависимость набухания цементного р-ра от содержания в нем золы-уноса и порошка алюминия. М. Гусев

12125. Техника применения препак-бетона (La tecnica e le applicazioni del calcestruzzo «prepakt». f. m.), Cemento, 1957, 54, № 5, 19—24 (итал.)

Описан опыт США по применению препак-бетона для восстановления и строительства плотин, опор мостов, искусств. острова для радарных установок в Атлантическом океане, подземных галерей и т. д. Библ. 16 назв. И. Смирнова

12126. Практика работы бетонного завода на строительстве плотины Нисияма. Янагиба (西山ダムミキシングプラントの實績について. 柳場武), 土木技術, Добоку гидзюцу, 1957, 12, № 3, 16—22 (японск.)

12127. Усовершенствование оборудования для загрузки бетономешалок на автоматизированных бетонных заводах периодического действия. Иванов Б. В., Строит. и дор. машиностр., 1957, № 7, 11—14

12128. Пневматический транспорт золопенобетонной массы. Гегерь В. Я., Строит. и дор. машиностр., 1957, № 7, 29—31

Применение в бетонах золы-уноса повышает их водоудерживающую способность и улучшает работу пневматич. транспорта. М. Манц

12129. Типы грунтов как основа для определения расхода цемента в грунтобетонных сооружениях. Лидабранд, Норлинг, Херлесс (Soil series as a basis for determining cement requirements for

soil-cement construction. Leadabrand J. A., Norling L. T., Hurless A. C.), Highway Res. Board Bull., 1957, № 148, 17 pp. (англ.)

Рассмотрены способ идентификации грунтов, разработанный министерством сельского хозяйства, и проект методики определения расхода цемента в грунтобетоне для 43 основных типов грунта, встречающихся в некоторых районах США. Приведены карта распространения различных грунтов и таблицы расхода цемента. И. Смирнова

12130. **Применение местных материалов при строительстве стационарных сооружений в заморских территориях. Сови** (L'emploi des matériaux locaux dans la construction immobilière outremer. Sauvy J.), Inds. et trav. outremer, 1957, 5, № 44, 497—501 (франц.)

После второй мировой войны в английских колониях в Африке и в Бельгийском Конго значительно расширилось применение грунтобетона с добавкой цемента (5—15%) или черных вяжущих (4—20%). Описаны способы изготовления, укладки и ухода за уложенным грунтобетоном. И. Смирнова

12131. **Формула $\sigma - c/w$ для бетона, приготовленного на цементе, и возрастание прочности на сжатие у бетонной смеси жесткой консистенции. Ясава, Ямаути** (セメントコンクリートのσ-c/w式とかた練りコンクリートの壓縮強さの増進. 矢澤德治, 山内三子), セメントコンクリート, Сэмэнто конкурито, Cement and Concrete, 1956, № 113, 2—7 (японск.)

Даются расчеты состава различных марок цементных бетонов и эксперим. данные прочности бетона и цементных р-ров различной консистенции при различных сроках их выдержки. М. Гусев

12132. **Прибор для полевого испытания прочности бетона. Ким К. Н.**, Сб. студ. научн. работ. Моск. торф. ин-та, М., 1957, 66—74

Описана конструкция и принцип работы. М. Степанова

12133. **Ультразвуковые приборы для испытания и исследования бетона. Рябуха Н. И., Ногин С. И.**, Шахтное стр-во, 1957, № 7, 18—21

12134. **Испытание бетона без разрушения. Кристофоли** (Roncsolásmentes betonvizsgálatok. Christofoli Ermenegildo), Mélyépítéstud. szemle, 1957, 7, № 1-3, 65—69 (венг.)

Метод основан на зависимости между твердостью бетона и его прочностью при сжатии. Испытание заключается в ударе стального шарика Ф-10 *мм* по поверхности бетона. Приведены таблицы, показывающие зависимость между диаметрами следа шарика (оставшегося после удара) и соответствующими им прочностями бетонов. Статья иллюстрирована фотографиями. Д. Пюшпеки

12135. **Испытание бетона без разрушения звуковыми методами. Чаттерджи** (The nondestructive testing of concrete by sonic methods. Chatterjee P. N.), Indian Ceram., 1956, 3, № 9, 282—293 296 (англ.)

Приведено описание звуковых методов испытания бетона в сооружениях — резонансного и импульсного. Дан обзор лабор. исследований и измерений в полевых условиях. Рассмотрена их связь с различными характеристиками бетона: модулем упругости, прочностью и усадкой. Рассмотрено применение метода замера скорости распространения импульсов для выявления трещин в бетоне. Библ. 44 назв. И. Смирнова

12136. **Исследования сокращенного цикла термической обработки сборных бетонных и железобетонных элементов. Клюз** (Doświadczenia i badania nad skróconym cyklem obróbki termicznej w prefabrykacji. Kluz Tomasz), Inż-ia i budown., 1957, 14, № 5, 181—188 (польск.)

Проводились лабор. опыты пропаривания и автоклавной обработки бетонных образцов по сокращенному циклу. Пропаривание в закрытых формах при т-ре 75° в течение 3 час. позволяет получить через 1 сутки 36—65% от R_{28}, а автоклавная обработка при т-ре 140° —58—73% от R_{28}. На основе этих лабор. исследований разработана технология изготовления опытных железобетонных подпор для павильона ПНР на Брюссельской выставке 1958 г. Цикл пропаривания элемента в закрытой форме продолжается 3 часа, а весь цикл изготовления — ~4 час. Б. Левман

12137. **Особенности изготовления сборного железобетона за рубежом. Параубек Г. Э.**, Тр. Моск. инж.-экон. ин-та, 1957, вып. 8, 85—108

Обзор. М. Степанова

12138. **Предварительный расчет дозировки цемента в условиях заводов железобетонных изделий. Сорокер В. И.**, Бетон и железобетон, 1957, № 8, 329—330

Приведен пример расчета. М. Степанова

12139. **Некоторые проблемы предварительно напряженного железобетона. Растрескивание и коррозия. Цзинь Кай-сянь** (預應力混凝土中關於灌漿, 應力腐蝕及力矩重分布的一些問題. 金愷獻), 同濟大學學報, Тун-цзи дасюэ сюэбао, Научн. ж. Политехн. ин-та Тун-Цзи, 1957, № 2, 117—124 (кит.; рез. англ.)

Рассматриваются вопросы цементирования трещин и коррозии арматуры. М. Степанова

12140. **Новейший завод строительного камня. Пек** (Edward Balf Company's newest crushed stone plant. Peck Roy L.), Pit and Quarry, 1957, 49, № 9, 144—147, 150, 192 (англ.)

Приведена технологич. схема обработки камня и описано оборудование. И. Смирнова

12141. **Суспензия для заполнения кабельных каналов. Ковальский** (Zawiesiny do wypełniania kanałów kablowych. Kowalski Ryszard), Inż-ia i budown., 1957, 14, № 5, 206—208 (польск.)

Разработана технология изготовления цементно-водной суспензии (ЦВС) для защиты стальных труб от коррозии и лучшего сцепления стали с бетоном. Оптимальные результаты получены при применении ЦВС с добавкой пенообразователя (канифольное мыло и клей). Прочность на сжатие к 28 суткам составляет ~380 *кг/см²*; сцепление к 7 суткам ~5,5 *кг/см²*. Образцы ЦВС обладают высокой морозостойкостью при условии, если кол-во поверхностных пор превышает на 10% объем свободной воды. Пористость ЦВС можно регулировать, изменяя продолжительность перемешивания. Б. Левман

12142. **Применение пылевидной золы для стабилизации грунта. Райт, Рей** (The use of fly ash in soil stabilization. Wright W., Ray P. N.), Mag. Concrete Res., 1957, 9, № 25, 27—31 (англ.)

Приведены результаты экспериментов по использованию пылевидной золы в качестве добавки к цементу при стабилизации грунта. Добавление золы в кол-ве 3,6—10,6%, в зависимости от вида грунта, дает возможность получить экономию цемента 0,9—7%. Прочность образцов в 7-дневном возрасте составляет 14 *кг/см²*. И. Смирнова

12143. **Цементные растворы с высокими тампонирующими свойствами. Титков Н. И., Бережной А. И.**, Нефт. х-во, 1957 № 7, 13—18

Хлористый кальций и сульфитно-спиртовая барда (ССБ) оказывают совместное влияние на процесс раннего твердения цементных р-ров. Конц-ия добавок, определенная опытным путем, составила 10% $CaCl_2$ и 1—2% ССБ для цемента з-да «Комсомолец»

и 8,5% $CaCl_2$ и 4—5,5% ССБ для цемента Стерлитамакского з-да. Фиксируемое изменение физ.-мех. свойств цементных р-ров связано в основном с гидратацией $3CaO \cdot Al_2O_3$. Использование добавок к цементам позволяет ускорить тампонирование направлений и кондукторов в 5—7 раз, а также обеспечивает максимально возможные реологич. константы р-ра в момент поступления его в зону поглощающего пласта. М. Маянц

12144. **Водопоглощение растворами, содержащими порошок железа.** Ц у н э я м а (鉄粉入りモルタルの吸水性. 常山源散郎), セメントコンクリート, Сэмэнто конкурито, Cement and Concrete, 1956, № 115, 16—17 (японск.)

Опытами установлено, что цементы, содержащие в своем составе железо в порошке, при добавлении NaCl обладают повышенным, а при добавлении KCl — пониженным водопоглощением. М. Гусев

12145. **Практика применения асфальтобетона.** Ч а с т е й н (State practices in bituminous concrete. C h a s t a i n W. E. S r), Roads and Streets, 1957, **100**, № 5, 177—180, 182, 184, 194 (англ.)

Приведен обзор методов проектирования дорожных покрытий и испытания асфальтобетона в США. И. Смирнова

12146. **Новый асфальтобетонный завод фирмы Haven Trap Rock.** П е к (New Haven Trap Rock adds asphalt plant at North Branford. P e c k R o y L.), Pit and Quarry, 1957, 49, № 9, 102—104 (англ.)

Приведено описание з-да производительностью 3,5 *т/мин.* Все емкости для асфальта и жидкого топлива и асфальтопроводы снабжены электрообогревом и паровыми магистралями. Устранено выделение пыли и дыма. И. Смирнова

12147. **Исследование водопроницаемости асфальтового бетона с помощью радиоактивных изотопов.** Т у р ч и х и н Э. Я., Гор. х-во Москвы, 1957, № 3, 34—35

Описан метод исследования водопроницаемости асфальтового бетона с помощью радиоактивного индикатора $CaCl_2$, содержащего Ca^{45} и ауторадиографии. Испытуемые образцы обрабатывали в течение 1,3 и 10 дней р-ром $CaCl_2$, содержащим изотоп Ca^{45}, и затем изготовляли радиоавтографы. Экспонирование пленки производили в течение двух недель. Затемненные участки на снимке соответствовали местам скопления радиоактивного индикатора и давали возможность судить о путях фильтрации воды и о плотности бетона. И. Смирнова

12148. **Влияние свойств гравийного заполнителя на стабильность асфальтовых смесей.** В а л л е р г а (The effects of gravel aggregate characteristics on the stability of asphaltic paving mixtures. V a l l e r g a B. A.), Cement, Lime and Gravel, 1957, **32**, № 1, 11—15 (англ.)

В результате теоретич. рассмотрения факторов, обусловливающих стабильность асфальтовых смесей, установлено влияние размера, формы и состояния поверхности гравия на свойства этих смесей. Установлено, что наиболее важной характеристикой заполнителя является шероховатость поверхности. Размер и форма частиц оказывают значительно меньшее влияние, чем это обычно предполагают. Единственно надежным методом оценки прочностных характеристик кускового материала и в особенности смеси заполнителя с частицами различной шероховатости является испытание на трехосное сжатие. И. Смирнова

12149. **Полевые и лабораторные испытания горячих асфальтобетонных смесей.** Ш у п, Т е й л о р (Field and laboratory investigations on hot mix asphalt concrete. S h u p e J o h n W., T a y l o r D e l o s C.,) Highway Res. Board Bull., 1957, № 154, 1—20 (англ.)

Приведено описание заложенных в 1952 г. опытных участков дорог, принятых методов отбора проб, и их испытания, а также результатов испытания лабор. образцов и проб, отобранных из дорожного покрытия через 1,2 и 3 года эксплуатации. Дана сравнительная оценка различных методов испытания. И. Смирнова

12150. **Выбор отделочного слоя дорожной одежды.** Д ю р ь ё (Choix du type d'enrobé à employer en revêtement routier. D u r r i e u J.), Construction, 1957, 12, № 7, 195—201 (франц.)

12151. **Окончательная отделка дорожной одежды асфальтобетонным покрытием из готовой смеси.** Б а р н с (Surface dressing and premixed bituminous surfacings. B a r n e s H. G.), Afric. Roads and Transp., 1957, **15**, № 3, 21, 23, 25 (англ.)

Рассмотрено влияние основных факторов качества каменной крошки и связующего, т-ры и скорости разбрызгивания связующего, размера зерен заполнителя, однородности смеси и др. на качество покрытия. И. Смирнова

12152. **Некоторые соображения о применении способа Маршалла для исследования битумных масс.** Н е й б у р (Einige Betrachtungen über das Marshall-verfahren zur Untersuchung bituminöser Massen. N i j b o e r L. W.), Strasse und Autobahn, 1957, 8, № 6, 210—214 (нем.)

Рассмотрен способ определения механич. свойств битумных масс, предложенный Маршаллом. И. Смирнова

12153. **Определение содержания асфальта в битумных смесях с помощью радиоактивных изотопов.** Л а м, З о л л е р (Determination of asphalt content of bituminous mixtures by means of radioactive isotopes. L a m b D o n a l d R., Z o l l e r J. H a r o l d), Highway Res. Board. Proc. 35 Washington, 1956, 322—326 (англ.)

Метод основан на замедлении нейтронов от Ra-Be-источника ионами водорода, которые в сухом битуминозном материале образуются только из самого битума. И. Смирнова

12154. **Испытание минеральных веществ и смеси для несущих слоев из битумных материалов, изготовляемых горячим способом.** Ш м и д т (Prüfung von Mineralstoffen und Mischungen für heißgemischte bituminöse Tragschichten. S c h m i d t H e r b e r t), Strassen-Asphalt- und Tiefbau-Technik, 1957, **10**, № 14, 478—482 (нем.)

Приведены требования к песку, гравию и к асфальтобетонной смеси. Даны методики отдельных определений. И. Смирнова

12155. **Увеличение добычи асбестового волокна и новые области применения асбеста.** Ш о у (Increased supplies of fibre spur new uses for asbestos. S h a w M y r i l C.), Asbestos, 1957, 38, № 12, 2, 4, 6 (англ.)

В последнее время асбестовое волокно используется для изготовления слоистых пластиков, которые широко применяются в струйных аппаратах и ракетах, а также для произ-ва алюминизированных текстильных изделий, обладающих высокой отражательной способностью, огнестойкостью и непроницаемостью для нефти и пара. И. Смирнова

12156. **Новое в производстве асбоцементных труб и листов.** С т о к (New trends in the making of asbestos cement pipes and sheets. S t o c k G.), Asbestos, 1957, 38, № 12, 8, 10, 12 (англ.)

В последние годы наибольшее распространение в строительстве зданий получили трубы с муфтами. При изготовлении шлама применяется автоматич. весовое

дозирование асбеста и цемента. Расширяется выпуск асбоцементных гофрированных листов. И. Смирнова

12157 К. Пособие по изготовлению и укладке асфальтобетона для дорог с большой нагрузкой. Перев. с англ. (Manuel du béton bitumineux préparé et posé à chaud, à l'usage des techniciens de la route, le revêtement pour routes à grande circulation. Trad. de l'angl. Paris, Techn. et docum, 1956, 112 p., ill., 900 fr.) (франц.)

12158 П. Метод изготовления пористых силикатов кальция. Калоусек (Method of making porous calcium silicate products. Kalousek George L.) [Owens-Illinois Glass Co.]. Пат. США, 2748008, 29.05.56

Патентуется способ изготовления пористых силикатов кальция из стабильных суспензий, содержащих кристаллы гидросиликатов $5CaO \cdot 5SiO_2 \cdot H_2O$, $4CaO \cdot 5SiO_2 \cdot 5H_2O$, близкие по размерам к кол. частицам. Исходными продуктами являются CaO и SiO_2, которые берутся в соответствующих соотношениях и нагреваются до 175° при давл. 9 *атм*. И. Смирнова

12159 П. Дозировочное устройство для жидкостей, особенно для известкового молока. Бер, Рёслер (Dosiervorrichtung für Flüssigkeiten, insbesondere für Kalkmilch. Beer Paul, Rößler Werner) [Braunschweigische Maschinenbauanstalt A.-G.]. Пат. ФРГ 953240, 29.11.56

Дозировочное устройство для жидкостей, в особенности известкового молока, отличается тем, что рядом со сливным резервуаром *1* имеется перемещаемый в сторону лоток *2* для спуска жидкости в трубопровод *3* и *4*, причем лоток перекрывает обратный резервуар для слива жидкости *5*. Имеется также второй перелив для жидкости *6*, суживаемый или отсекаемый задвижкой *7*. Слив *8* грани резервуара *9* подразделяется рифами или брусками так, что жидкость вытекает отдельными струями. Передвижной лоток подвешивается к тележке *10*, движущейся на роликах *11* по рельсам *12* сверху резервуара и перемещаемой с помощью системы рачагов *13*, приводимых в движение штурвалом-регулятором *14*. Е. Штейн

12160 П. Печь для обжига извести с нефтяными форсунками. Фудзисава (オイルバーナーに依る石灰燒成裝置. 郎澤定吉), Японск. пат. 4523, 30.06.55

Между внешней стенкой *1* и внутренней *2* вертикальной цилиндрич. печи находится камера *3* с подогретым воздухом. Воздух в *3* нагнетается по трубопроводу *4* вентилятором *5*. Подогретый воздух из *3* по трубопроводам *6*, *7* и *8* подается к нефтяной форсунке *9*, где он нагревается и через отверстия *10* и *11* поступает в печь. В стенке печи имеется необходимое кол-во смотровых окон *12*. В верхней части печи находится бункер для известняка *13*. Известняк через отверстие *14* в нижней части *13* поступает автоматически в печь. Обожженная известь автоматически удаляется из печи через отверстие *15* в нижней части печи, которое в другое время, когда не происходит выгрузки обожженной извести, герметически закрыто. Горячие газы из форсунки поступают в печь через отверстие *16*. В печах больших габаритов внизу, в центре печи имеется внутренняя перегородка *17*, способствующая более равномерному распределению газов по сечению печи. Максим. т-ра в печи 1400°, средняя т-ра 1150°. Печь работает на тяжелых минер. маслах. М. Гусев

12161 П. Разгрузочное приспособление для известково-обжигательных и аналогичных печей (Dispositif de défournement pour fours à chaux et fours analogues) [Établissements Henri Delot]. Франц. пат. 1115691, 27.04.56

Патентуется конструкция разгрузочного приспособления, отличительными особенностями которой являются сужающийся конус, заполняемый опускающимся материалом, горизонтальная плита с отверстиями и вращающийся конус, который облегчает распределение обожженного материала по плите. И. Смирнова

12162 П. Производство полуводного гипса путем добавления к природному гипсу водных растворов солей при нормальном давлении. Матида, Ионэяма (常壓水溶液法に依る燒石膏製造法. 町田和夫, 米山昭), [德山曹達株式會社, Токусан Сода Кабусики Кайся]. Японск. пат. 5075, 14.08.54

К природному гипсу добавляется водн. р-р одной или двух солей (напр., $NaCl$, $MgCl_2$ или квасцы), смесь нагревается до 80—100° при нормальном давлении. В результате природный гипс переходит в полуводный. Для улучшения свойств добавляют некоторое кол-во α-гипса, приготовленного указанным способом или другими известными способами. М. Гусев

12163 П. Производство двуводного гипса. Сугимото, Кондо (二水石膏の製造法. 杉本久一, 近藤英男) [旭硝子株式會社, Асахи Гарасу Кабусики Кайся]. Японск. пат. 7575, 18.11.54

Вначале изготовляется полуводный гипс. Берут 0,8 *л* смешанного р-ра $CaCl_2$ (конц-ия 241 *г/л*), $NaCl$ (118 *г/л*) и 1,5 *л* водн. р-ра Na_2SO_4 (164 *г/л*), смесь тщательно перемешивают и в течение 15 мин. выдерживают при 98° до получения полуводного гипса. Затем к указанному выше р-ру добавляют необходимое кол-во кристаллов двуводного гипса размером (80—30) × (20—5) μ в качестве затравки, после чего р-р охлаждают. Добавление двуводного гипса предотвращает образование ангидрита, ускоряет переход полугидрата в двуводный гипс и дает возможность получить двуводный гипс с однородным кристаллич. строением. Кол-во затравочных кристаллов зависит от их величины и активности, а также т-ры охлаждения р-ра. М. Гусев

12164 П. Производство пористого гипса. Томимура, Йокояма (多孔體を構成する石膏の製造法. 富村潔, 横山文司), Японск. пат. 9337, 21.12.55

К порошку обожженного гипса добавляют порошок какой-либо к-ты алифатич. ряда, легкого металла в виде соли угольной к-ты. Смесь хорошо перемешивают, добавляют воду и вновь перемешивают до однородного состава. В результате происходит р-ция, при

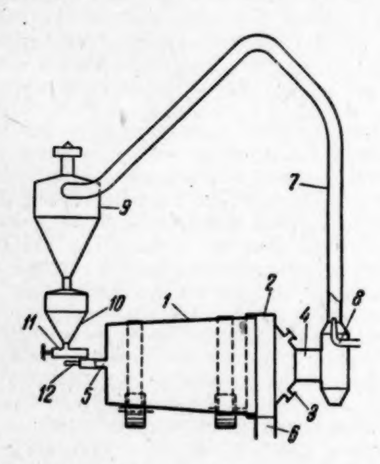
которой одновременно выделяются CO_2 и H_2, что и сообщает твердеющей гипсовой массе пористое строение. Пример. Состав смеси (в *г*): порошок обожженного гипса 520, кварцевый песок 320, пластичная глина «кибуси» 40, тальк 10, винная к-та 18, $CaCO_3$ 5, металлич. Mg 5. Водогипсовое отношение 60% (600 *г*). Начало схватывания — через 15 мин., конец схватывания — через 30 мин. М. Гусев

12165 П. Цементообжигательная печь и способ обжига, вытекающий из ее особенностей. Депре (Four à ciment et le procédé de préparation résultant de ses caractéristiques. Deprez Maurice). Франц. пат. 1116019, 3.05.56

Печь — вертикальная, образуется двумя усеченными конусами, обращенными большими основаниями друг к другу. Кускообразное или пылевидное топливо подается в нижнюю часть нижнего конуса. Сырьевая смесь подается сверху. И. Смирнова

12166 П. Вращающаяся печь для обжига цемента. **Накадзима** (回轉式燒成裝置. 中島穰一) [中島炉工業株式會社, Накадзима ро когё кабусики кайся]. Японск. пат. 3824, 6.06.55

Горизонтальная вращающаяся печь для обжига цемента состоит из корпуса *1* и свободно прилегающей к нему головки *2*. *1* медленно вращается вокруг своей оси, скорость движения регулируется автоматически.



Внутренние стенки *1* могут иметь скребки для удаления приставшего к ним обжигаемого материала. *1* может иметь некоторый наклон. Печь оборудована форсунками *3*. Предусмотрено отверстие *4* для удаления избытка продуктов горения топлива. Сырье поступает в печь через питатель *5*. Клинкер удаляется через отвестие *6*. Избыток топочных газов через *4* поступает в трубу *7*. Измельченное сырье через форсунку *8* также поступает в *7*, здесь оно нагревается и подается в сепаратор-циклон *9*, а затем в бункер *10*. Из *10* сырье вместе с потоком воздуха, нагнетаемым вентилятором *11*, поступает сначала в *5*, а затем в печь. Воздух поступает по воздухопроводу *12*. Т-ра внутри печи 1400—1500°, а в *7* — 1300°. М. Гусев

12167 П. Производство изделий из цемента с растительными добавками. **Судзуки** (植物纖維質セメント成形品の製造法. 鈴木敎男), Японск. пат. 7226. 10.10.55

Берется 60 объемн. ч. порошка какого-либо растительного материала, напр. рисовой мякины, бобовых стручков, коры крептомерии, древесных опилок и т. п., обработанных предварительно р-ром щелока с $CaCl_2$. Добавляют к нему 5—10 объемн. ч. обработанного тем же методом растительного волокна (отходы произ-ва манильского троса, пальмовая кора); 10—15 ч. порошка асбеста и 20—30 ч. цемента. Смесь хорошо перемешивают, после чего постепенно добавляют к полученной смеси, тщательно перемешивая, воды р-р $CaCl_2$ конц-ии 15° Bé. Полученной массе придают путем ее формовки нужную форму и сушат. В случае необходимости в качестве красителя могут быть добавлены пиритные огарки и др. М. Гусев

12168 П. Армированный цементный изоляционный материал. **Хупс** (Reinforced cementitious insulating material and method of preparation thereof. Hoopes Harry P.) [Pabco Products Inc.]. Пат. США 2747994, 29.05.56

Патентуется легковесный пористый теплоизоляционный материал, содержащий в основном диатомит, известь и армирующее волокно. Приводится несколько составов (в %), в том числе: диатомита 82,5, извести 8,5, армирующего волокна 9 (95 асбестового и 5 стеклянного). И. Смирнова

12169 П. Производство прочных плит из фибры и цемента. **Сакаи** (硬質纖維セメント合成板の製造方法. 酒井逵, 酒井勉, Сакаи Цутому]. Японск. пат. 5302, 26.08.54

Растительное волокно, напр., древесную шерсть, бамбуковую стружку или же натуральное или искусств. минер. волокно, напр. асбест, стеклянное волокно, смешивают с цементом и водой, формуют под давлением в пористую плиту. С обеих сторон плиту (для придания ей огнеупорности) покрывают слоем цементного р-ра, содержащего большое кол-во минер. волокна (асбест или другая волокнистая огнестойкая маса), затем плиту пропускают через вальцы. М. Гусев

12170 П. Водонепроницаемый материал для покрытий. **Сигэки** (防水塗裝料. 茂木晴吉), Японск. пат. 3983, 3.07.54 [Chem. Abstr., 1955, 8580] (англ.)

К смеси (в ч.): цемента 1, песка 3, кокса 5 и кварцита-графита 0,5 (88% кварцита, 11% графита и 1% MgO) прибавляют необходимое кол-во воды, содержащей незначительную добавку NaCl. Э. Тукачинский

12171 П. Гидроизоляционный состав для швов бетонных конструкций. **Хелм, Джаст** (Sealing composition for joints in concrete structures. Helm Francis T., Just Thomas D.) [West Bank Oil Terminal Co., Inc.]. Пат. США 2748012. 29.05.56

Патентуется гидроизоляционный состав, состоящий из водо-масляной эмульсии битума (содержащей водонерастворимое мыло в коллоидальном состоянии и амины, содержащие 5—10 атомов углерода), к которой добавлен парафин и мелкоизмельченная пробка. Примерный состав: битумной эмульсии 55—83%, парафина 25—10%, пробки 20—7% по весу. И. Смирнова

12172 П. Приготовление водонепроницаемого состава для заполнения трещин в бетонных блоках и швов между ними. **Ивата** (水性パネル剝離劑の製法. 岩田喜通), Японск. пат. 7224, 10.10.55

Берется 200 вес. ч. парафина, 100 вес. ч. копаловой смолы, 900 вес. ч. воды. Смесь хорошо перемешивается и подогревается до т-ры ~ 100°, после этого к смеси добавляют 200 вес. ч. фарфоровой глины и 500 вес. ч. диатомовой земли, вновь хорошо перемешивают и добавляют 30 вес. ч. триэтаноламина, тщательно перемешивают и охлаждают. В результате получают кол. р-р, которым заливаются трещины или он вводится в швы между бетонными блоками. М. Гусев

12173 П. Способ асфальтирования. **Эджертон** (Asphalt pavement construction. Edgerton Irl L.). Пат. США 2746733, 22.05.56

Патентуется установка для изготовления асфальтобетона, обеспечивающая равномерное и быстрое обволакивание зерен песка и гравия битумом, быстрый подогрев каменных материалов, а также использование давления пара для подъема песка и гравия в смесительную камеру. И. Смирнова

См. также: Определение кислорода в отбросном газе вращ. печей 11651. Автоматич. регулирование в цементной промышленности 11656. Техника безопасности в известковой промышленности 11772. 40 лет цементной промышленности 10219

ПОЛУЧЕНИЕ И РАЗДЕЛЕНИЕ ГАЗОВ

Редактор *В. Г. Фастовский*

12174. Промерзание и отогрев грунтов под блоками разделения воздуха. Михайлов Е. И., Роговин А. С., Кислород, 1957, № 2, 33—36

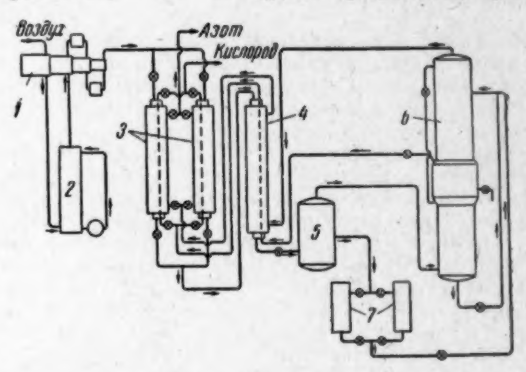
Описана техника отогрева грунта, промерзшего под блоком разделения кислородной установки КТ-3600, спец. электронагревателями (Э) U-образной формы из круглой стали диам. 12 *мм* с общей длиной ~7 *м*. Элементы соединялись последовательно в группы по 7—8 шт., каждая группа питалась током напряжения 50—55 *в* от сварочных трансформаторов СТЭ-32, соединенных параллельно. Каждый Э потреблял 2,8 *квт* и имел т-ру 400°. Всего по периметру фундамента блока было установлено 40 Э, которые для лучшего использования тепла и удобства бурения отверстий располагались наклонно. На полный отогрев грунта с посадкой блока на место потребовалось 5 суток. Предложены меры, обеспечивающие нормальное состояние грунта при длительной эксплуатации блока: улучшение тепловой изоляции фундамента от холодных аппаратов и применение постоянного отогрева грунта теплым воздухом, циркулирующим по асбоцементным трубам, закладываемым при сооружении фундамента. А. Ровинский

12175 П. Воздухоразделительная установка. Коллинс (Methods of and means for treating gases. Collins Samuel C.) [Joy Manufacturing Co.]. Пат. США 2732692, 2732693, 31.01.56

Модификация воздухоразделительной установки (РЖХим, 1957, 38549), в которой применены переключающиеся рекуперативные теплообменники (РТ). Незамерзаемость РТ обеспечивается поступлением в один из каналов РТ кислорода (O_2) в виде парожидкостной смеси; с этой целью осуществляется частичное испарение жидкого O_2, подаваемого насосом под давлением, в конденсаторе-испарителе, где происходит сжижение части (~12%) сжатого воздуха. В РТ производится переключение потоков воздуха и азота; O_2 выводится все время по одному тракту и не загрязняется. Частичное испарение O_2 в РТ приводит к понижению т-ры на холодном конце РТ, что создает благоприятные условия для удаления азотом отложений влаги и CO_2. Приведены схема установки и ее описание. (Пат. 2732692). Модификация воздухоразделительной установки (РЖХим, 1957, 38549), в которой применены регенераторы-рекуператоры для охлаждения и очистки воздуха от влаги и CO_2, а также колонна однократной ректификации для его разделения. Кислород выводится из колонны в жидком состоянии и подается насосом под соответствующим давлением в систему теплообменников, где газифицируется и нагревается. (Пат. 2732693). Ю. Петровский

12176 П. Процесс разделения воздуха. Уэбстер (Process for the separation of air. Webster Thomas John) [British Oxygen Co. Ltd]. Пат. США 2765636, 9.10.56

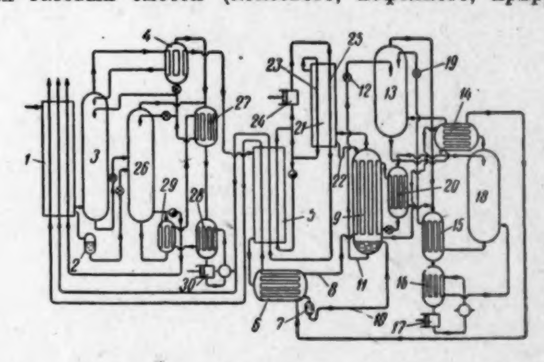
Воздухоразделительная установка отличается способом очистки воздуха от CO_2. В компрессоре *1* осуществляется сжатие воздуха до давл. 40 *кг/см²* или более, причем в декарбонизаторе *2* часть CO_2 удаляется из воздуха: остаточное содержание CO_2 в воздухе не должно превышать 0,01% (в обычных установках допускаемое содержание CO_2 не превышает 0,0003%). Установлено, что при указанном содержании CO_2 при охлаждении воздуха до т-ры —170° не происходит вымерзания CO_2 на теплообменных поверхностях; в то же время существенно умень-



шаются размеры декарбонизатора и расход поглотителя (напр., каустич. соды). Сжатый воздух охлаждается в кантующихся предварительных теплообменниках *3*, где происходит вымораживание влаги, а затем поступает в теплообменник — ожижитель *4*, в котором частично сжижается: при этом основное кол-во CO_2 переходит в жидкий воздух. Для лучшего удаления CO_2 из несжижившейся части воздуха осуществляется ее промывка жидким воздухом в скруббере *5*, находящимся под тем же давлением, что и нижняя колонна аппарата *6* двойной ректификации воздуха, откуда насыщ. воздух направляется в *6*, а жидкий воздух в переключающиеся фильтры *7*, задерживающие твердую CO_2, после чего также поступает в *6*. Ю. Петровский

12177 П. Способ фракционирования газовых смесей. Грюнберг (Method for the fractionation of gas mixtures. Grunberg Jacques) [L'Air Liquide, Societe Anonyme pour l'Etude et l'Exploitation des Procedes Georges Claude]. Пат. США 2743590, 1.05.56

Патентуется схема установки для разделения сложных газовых смесей (коксового, нефтяного, природ-



ного газов), характеризующаяся низким рабочим давлением. Поступающий на разделение газ является

продуктом переработки нефти и содержит (в %): H_2 и N_2 23; CH_4 27; C_2H_4 15; C_2H_6 24; C_3H_6 6 и C_3H_8 5. В результате фракционирования получают три фракции: легкую (ЛФ), состоящую из H_2, N_2 и CH_4; среднюю (СФ) — C_2H_4 и C_2H_6; тяжелую (ТФ) — C_3H_6 и C_3H_8. Предварительно исходный газ сжимается до давл. 30 *кг/см*^{2} и направляется в теплообменник-сжижитель *1*, где происходит его охлаждение и конденсация тяжелых компонентов; они стекают в сборник *2*, а основное кол-во газа поступает в нижнюю часть колонны *3*. Верхний продукт колонны *3* не содержит тяжелых компонентов и подвергается частичной конденсации в теплообменнике *4*: образующаяся здесь жидкость возвращается на верх *3*, а несконденсированный остаток содержит (в %): H_2 и N_2 26; CH_4 30; C_2H_4 17 и C_2H_6 27. Этот газ охлаждается в теплообменниках *5* и *6*, причем в последнем частично конденсируется (жидкость стекает в сборник *7*), а затем вводится по линии *8* в нижнюю часть трубчатки *9*; туда же вводится жидкость из *7* по линии *10*. В трубном пространстве *9* происходит охлаждение и дальнейшая конденсация газа, а стекающая жидкость смешивается с поступающей из *7*; жидкая смесь по трубке *11* дросселируется через вентиль *12* в колонну *13*, работающую при давлении, близком к атмосферному. Нижний продукт колонны *13* содержит в основном C_2H_4 и C_2H_6; он испаряется в теплообменнике *14* и направляется частично обратно в *13*, а частично выводится через *6*, *5* и *1* в качестве СФ. Верхний продукт колонны *13* содержит (в %): H_2 и N_2 1,5; CH_4 52,5; C_2H_4 30 и C_2H_6 16; этот газ нагревается в теплообменниках *15* и *16*, а затем сжимается компрессором *17* до давл. 30 *кг/см*^{2}. После охлаждения в *16* газ поступает в ректификационную колонну *18*, работающую при давл. 30 *кг/см*^{2}; нижний продукт колонны *18* охлаждается в *15*, дросселируется через вентиль *19* и используется для орошения колонны *13*, дистиллят колонны *18* охлаждается и частично конденсируется в *14*. Конденсат распределяется по двум направлениям: 1) на орошение колонны *18*; 2) на охлаждение трубчатки *9*, перед поступлением в которую жидкость переохлаждается в теплообменнике *20*, а затем дросселируется в межтрубное пространство *9*, где испаряется, вызывая конденсацию газа в трубках. Пары из межтрубного пространства *9* выводятся через *20* и присоединяются к верхнему продукту колонны *13* на входе в *15*. Несконденсированный дистиллят колонны *18* из теплообменника *14* поступает в трубное пространство *9*, где смешивается с газом, поступившим по линии *8*; на выходе из *9* т-ра газовой смеси равна —100°. После охлаждения в теплообменнике *21* происходит конденсация C_2H_4 и C_2H_6, которые стекают по трубке *22* в *9*. Холодный поток несконденсированного газа возвращается в *21*, нагревается в пучке трубок *23* и поступает в поршневой детандер *24*, а оттуда — в пучок трубок *25*, затем газ выводится через *5* и *1*, образуя ЛФ. Нижний продукт колонны *3* дросселируется в колонну *26*, работающую под давлением, близким к атмосферному. Нижний продукт колонны *26* представляет собой ТФ и выводится через *1*. Жидкость из *2* также дросселируется в *26*. Теплообменники *27*, *28*, *29* и компрессор *30* обеспечивают орошение колонн *3* и *26* и обогрев куба колонны *26*. Ю. Петровский

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ
ХИМИЯ

Рефераты 12178—13409 № 4 25 февраля 1958 г.

IV

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ
(Часть 3)

ПРОМЫШЛЕННЫЙ ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

Редакторы *С. З. Тайц*, *Б. П. Фабричный* .

12178. **Перспективы нефтехимии. Монделли** (Nuovi orizzonti della petrochimica. Mondelli Renato), Idrocarburi, 1956, 5, № 6, 19—21, 23, 24 (итал.)
Популярно освещается современное состояние важнейших направлений нефтехим. синтеза и перспективы их дальнейшего развития. В. Щекин

12179. **Перегонка и фракционирование производных жирного ряда. Гарриг** (Distillation et fractionnement des dérivés gras. Garrigue J.-R.), Parfums. cosmét., savons, 1956, № 130, 81—84 (франц.)
Рассмотрено устройство колонок и описаны условия перегонки натуральных и синтетич. глицеридов, сложных эфиров высокомолекулярных и многоатомных спиртов, восков, полифункциональных оксикислот и т. д. Е. Смольянинова

12180. **Фотохимическое окисление диацетила молекулярным кислородом. Тейлор, Блейсет** (Photochemical oxidation of biacetyl by molecular oxygen. Taylor R. P., Blacet F. E.), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 9, Part 1, 1505—1508 (англ.)
Опыты для выявления процессов окисления органич. соединений в атмосферных условиях производились в цилиндрич. реакционном сосуде из плавленого кварца при УФ-освещении с длиной волны 3130 А. Диацетил и кислород подвергались тщательной очистке. Анализ образовавшихся продуктов р-ции осуществлялся масс-спектрометром. Главными продуктами р-ции оказались CO, CO_2, CH_2O и вода. В меньших кол-вах присутствовали CH_3OH и CH_3COOH. CH_4, C_2H_6 и HCOOH не обнаружено. На стенках сосуда постепенно образовывался налет светопоглощающего материала (предположительно полиформальдегид). Ю. Скорецкий

12181. **Новое эффективное средство для разделения и очистки веществ: «молекулярные сита». Фейгенбаум** (Un nouvel outil efficace à la disposition du raffineur et du chimiste: les tamis moleculaires. Feigenbaum L.), Techn. et applic. pétrole, 1957, 12, № 135, 5073 (франц.)
Синтетические цеолиты — «молекулярные сита» (МС) широко применяются в органической технологии. Их кристаллич. решетка содержит много пустот одинакового размера, соединенных порами диаметром 4—5 А. Пустоты, составляющие до 50% объема кристаллов, заполнены водой, удаляющейся при нагревании без нарушения структуры МС. Дегидратированные МС легко поглощают различные в-ва, имеющие размер молекул меньше диаметра пор. При этом полярные молекулы, напр. вода, H_2, CO и др., поглощаются легче, чем неполярные; ненасыщ. молекулы легче, чем насыщ. МС могут быть использованы для удаления воды, для разделения смесей насыщ. и ненасыщ. углеводородов как в жидком, так и в газообразном состоянии. Адсорбция происходит очень быстро, даже при т-рах до 150°, а также при низком содержании адсорбируемого в-ва в смеси. МС можно применять в виде порошков или в виде гранул. В. К.

12182. **Ацетилен. Шервуд** (Acetylene. Sherwood Peter W.), Petrol. Process., 1957, 12, № 6, 88—93 (англ.)
Получение ацетилена (главным образом из метана) и его применение в пром-сти. Обзор. Библ. 16 назв. А. Н.

12183. **Парафины сернистых нефтей как сырье для производства синтетических жирных кислот. Мошкин П. А., Велизарьева Н. И., Рапопорт И. Б., Клапишевская З. Б., Махненко Г. Х., Соскин М. А.**, Химия и технол. топлива и масел, 1957, № 6, 41—47
Приводятся результаты окисления образцов парафина, полученного из дистиллата, кипящего при 370—500°, смеси сернистых нефтей, показывающие возможность произ-ва из него синтетич. жирных к-т, пригодных для мыловарения. Полученные технич. жирные к-ты содержат повышенное кол-во кубового остатка — 43—45% на технич. жирные к-ты или 24% на израсходованный парафин. Выход мыловаренной фракции жирных к-т C_{10}—C_{20} 47,4% на технич. жирные к-ты или 25—28% на прореагировавший парафин. Окисление парафина рекомендуется проводить при 106—108°. Г. Марголина

12184 П. **Полимеризация олефинов** (Polymerization of olefins) [Esso Research & Engineering Co., Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 737026, 21.09.55
Газообразные олефины полимеризуют в газовой фазе в присутствии катализатора — комплекса фторида металла с BF_3. Наиболее эффективен CaF_2, применимы также фториды Ni и Fe, NaF неактивен. Сырьем могут служить очищ. газы крекинга, содержащие пропилен и смесь бутиленов с примесью пропана и бутана. Напр., смесь 19,1% изобутилена, 40,9% *н*-бутилена и 40% *н*-бутана пропускают при 0—300° через катализатор, полученный адсорбцией 15,2 *г* BF_3 на 100 *г* CaF_2, содержащего 1,8 *г* воды. Максим. выход достигнут при 175°. Ю. Васильев

12185 П. Производство растворителей без запаха. Джонс, Стейн (Odorless solvent manufacture. [Esso Research and Engng Co.]. Jones William A., Stein Curvin H.) Пат. США, 2762853, 11.09.56

Способ получения углеводородных р-рителей без неприятного запаха заключается в алкилировании изопарафинов олефинами периодически или непрерывно при 150—370° (предпочтительно, 260—345°) и 3,5—70 *ати* (лучше 14—56 *ати*), отделении алкилированной фракции, кипящей при 176—232°, и последующей каталитич. очистке этой фракции гидрированием в мягких условиях, обеспечивающих расход $H_2 < 2,46$ *нсм*³ на 1 *см*³ продукта, и объемной скорости 0,5—10 (лучше 1—5). В качестве катализатора применяют молибдат Co на глиноземе (можно Ni на кизельгуре, сульфиды Ni или W). В результате гидрирования алкилата его вязкость, уд. вес, т-ра кипения, анилиновая точка практически остаются постоянными, а запах исчезает, причем 2% гидрированного алкилата превращается в компоненты с низшей т-рой кипения. Следы H_2S могут быть удалены промыванием водн. NaOH. Алкилат, т. кип. 176—232°, полученный в периодич. процессе, обрабатывают 10 об.% р-ра NaOH и подвергают гидрированию в течение 10 час. при 42 *ати*, 288°, на Ni-катализаторе (1 об.% на одну загрузку). При непрерывном процессе без обработки NaOH гидрируют при 54 *ати*, 300°, при объемной скорости 1,0, отношение H_2 : алкилату = 52 : 1; расход $H_2 < 2,46$ *см*³ на 1 *см*³ алкилата. Приведена технологич. схема процесса. И. Дорман

12186 П. Производство хлористого винила. Ленз (Vinyl chloride production. Lenz Robert E.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2762850, 11.09.56

Усовершенствование метода произ-ва хлористого винила (I), при котором образующаяся HCl возвращается в процесс и дает дополнительное кол-во **I**. Получающиеся в результате пиролиза 1,2-дихлорэтана (II) I и HCl (газ) промывают II в первом скруббере, причем вымывается бо́льшая часть HCl, ее смешивают с C_2H_2 и смесь подвергают каталитич. гидрохлорированию (катализатор — активный уголь, импрегнированный смесью $HgCl_2$, $CeCl_3$); образующуюся смесь, содержащую **I**, промывают II в другом скруббере, при этом I растворяется. Оба р-ра соединяют, нагревают до 50—55° для испарения I и HCl, которые направляют в первый скруббер, где HCl вымывается II, а I отгоняется. Приведена и подробно описана технологич. схема процесса. И. Дорман

12187 П. Способ получения хлорированных простых эфиров. Плац, Штумпф (Verfahren zur Herstellung von chlorierten Äthern. Platz Rolf, Stumpf Walter) [Chemische Werke Huls A.-G.]. Пат. ФРГ 952093, 8.11.56

Хлорированные простые эфиры, имеющие в молекуле > 2 атомов Cl, получают действием SO_2Cl_2 (I) на алифатич. или циклич. эфиры, которые могут уже содержать Cl, в присутствии перекисей в качестве катализаторов, напр., образующихся при пропускании воздуха в хлорированный эфир. Для ускорения р-ции применяют облучение световыми или УФ-лучами. К р-ру 31,5 *г* 2,3-дихлордиоксана в 230 *г* I добавляют 50 *мг* перекиси бензоила (II), смесь кипятят без доступа влаги ~100 час. с удалением HCl и SO_2. После прекращения выделения газов избыточный I отгоняют, остаток растворяют в эфире, промывают р-ром $NaHCO_3$, сушат Na_2SO_4, эфир отгоняют. Остаток (65 *г*) перегоняют, получают 10 *г* фракции с т. кип. 105—107°/13 *мм*, 35 *г* фракции с т. кип. 107—110°/13 *мм*, содержание Cl 66,1, и 10 *г* фракции с т. кип. 110—125°/13 *мм*, содержание Cl 65,77%. Вторая и третья фракции являются смесью гекса- и пентахлордиоксана, первая фракция содержит также тетрахлордиоксан. 17,6 *г* диоксана (III) и 230 *г* I при т-ре ~ 20° дают 2,3-дихлордиоксан. В 18 *г* нагретого III в течение 1 дня пропускают воздух для образования перекисей, затем добавляют 230 *г* I и кипятят. Получают смесь тетра-, пента- и гексахлордиоксана. К р-ру 28,6 *г* β,β′-дихлордиэтилового эфира в 256 *г* I добавляют 50 *мг* II, смесь кипятят ~ 80 час. Перегонкой выделяют фракцию, содержащую октахлордиэтиловый эфир, т. кип. 105—108°/12 *мм*, содержание Cl 79%. В 100 *г* тетрагидрофурана пропускают Cl_2 при т-ре ~20°. К полученному 2,3-дихлортетрагидрофурану добавляют 50 *мг* II и 1 *л* I, смесь кипятят до прекращения р-ции. Получают с выходом ~100% смесь пента- и гексахлортетрагидрофурана, которую очищают перегонкой; т. кип. 105—115°/12 *мм*. Фракцию повторно очищают кипячением с водой и перегонкой. В 180 *г* III пропускают воздух в течение одного дня, прибавляют 2300 *г* I и кипятят при облучении лампой 50 *вт*. SO_2 и HCl удаляют током воздуха или отсасыванием. После прекращения р-ции избыток I отгоняют, продукт фракционируют в вакууме. При 105—120°/13 *мм* отгоняют 560 *г* фракции, содержащей 71% Cl. Высокохлорированные эфиры можно применять в качестве инертных р-рителей и полупродуктов, они также являются инсектицидами. Б. Фабричный

12188 П. Способ получения 1,1,3-триалкоксиалканов. Белрингер, Бьюли (Verfahren zur Herstellung von 1,1,3-Trialkoxyalkanen. Bellringer Frederick James, Bewley Thomas) [The Distillers Company Ltd.]. Пат. ФРГ 941974, 26.04.56

Смесь α,β-ненасыщ. альдегидов, спирта, кислого катализатора и в-ва, образующего азеотроп с H_2O, нагревают до удаления всей воды и выделяют образовавшийся триалкоксиалкан. В качестве азеотропообразователей применяют низкокипящие соединения, напр.: C_6H_6 и другие низкокипящие углеводороды, CH_2Cl_2, $CHCl_3$ и другие хлорзамещ. углеводороды, $(C_2H_5)_2O$, *изо*-$(C_3H_7)_2O$ и другие эфиры, спирты, в том числе и тот, который применяют для алкоксилирования, причем т-ра кипения азеотропа должна быть ниже т-ры кипения ненасыщ. альдегида. Чтобы понизить т-ру кипения реакционной смеси добавляют достаточный избыток азеотропообразователя либо проводят р-цию в вакууме. Р-цию проводят в большинстве случаев при 40—60°. Спирт, который удаляется с водой, возвращают непрерывно или периодически. Как катализаторы используют HCl (к-ту), H_2SO_4, H_3PO_4, органич. сульфокислоты, $AlCl_3$, кислые глины и цеолиты. Р-цию можно проводить непрерывным способом, напр. в ректификационной колонке, в которую вводят спирт, содержащий катализатор, выше точки введения ненасыщ. альдегида, а азеотропообразователь вводят в точку, находящуюся на том же уровне, или ниже точки введения альдегида. Азеотроп отбирают в головке колонки, а триалкоксиалкан и спирт (с катализатором или без него) отбирают из основания колонны периодически или непрерывно. В качестве α,β-ненасыщ. альдегидов можно использовать: акролеин (I), метакролеин (II) и кротоновый альдегид (III); в качестве спиртов: CH_3OH, C_2H_5OH, *н*-C_3H_7OH, *н*-C_4H_9OH, $CH_3{=}CHCH_2OH$, $C_6H_5CH_2OH$, $C_6H_{11}OH$ (OH-C_2H_5, *изо*-C_3H_7OH, $HOCH_2CH_2OH$, $HO(CH_2)_3OH$ (в последних двух случаях образуются циклич. ацетали). Гидролизом триалкоксиалканов водн. к-тами можно получить β-алкоксиальдегиды. Смесь 150 *мл* III (90%-ный), 900 *мл* спирта, 600 *мл* CH_2Cl_2 и 17 *мл* конц. HCl (*d* 1,18) нагревают в колбе, снабженной колонкой Вигрэ высотой 1,2 *м*, 12 час. при 57° (в колбе), причем т-ра в головке колонки 38°. О

держимое колбы обрабатывают р-ром $NaOC_2H_5$ до щел. р-ции на фенолфталеин, отгоняют CH_2Cl_2, остаток перегоняют при 100 *мм*. После повторной разгонки дистиллата на колонке получают 1,1,3-триэтоксибутан (IV), выход 90,7% (с учетом возвратившегося III и образовавшегося этоксимасляного альдегида 91%), т. кип. 66°/5 *мм*, *nD* 1,4063; при использовании H_2SO_4 вместо HCl (к-ты), выход **IV** падает до 79,4%. Аналогично получают (перечислены: альдегид и его кол-во в *мл*, спирт и его кол-во в *мл*, азеотропообразователь и его кол-во в *мл*, катализатор и его кол-во в *мл*, продукт р-ции и его константы, выход в % или *г*): III (90,7%-ный) 50, *н*-C_4H_9OH 1200, CH_2Cl_2 600, HCl (конц.) 17, 1,1,3-три-*н*-бутоксибутан, т. кип. 134°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4250, d_4^{20} 0,8654, 95%; III (90,7%-ный) 150, *н*-C_3H_7OH 1000, CH_2Cl_2 600, HCl (конц.) 17, 1,1,3-три-*н*-пропоксибутан, т. кип. 88°/3 *мм*, d_4^{20} 0,8573; II (97,1%-ный) 150, C_2H_5OH 600, HCl (конц.) 5,1,1,3-триэтокси-2-метилпропан, т. кип. 68°/6 *мм*, $n^{20}D$ 1,4113, 86,2% (побочно получают 16,7 *г* диэтилацеталя II с т. кип. 28°/6 *мм*, $n^{20}D$ 1,4108); I 100, *н*-C_4H_9OH 1000, C_6H_6 500, HCl (конц.), 10, 1,1,3-три-*н*-бутоксипропан, т. кип. 123°/4 *мм*, $n^{20}D$ 1,4244, 67,7%. I (92%-ный) 375, *н*-C_3H_7OH 1875, CH_2Cl_2 500, HCl (конц.) 15, 1,1,3-три-*н*-пропоксипропан, т. кип. 109°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,4175, 1015 *г*; I (92%-ный) 375, *изо*-C_3H_7OH 1875, CH_2Cl_2 360, HCl (конц.) 15, 1,1,3-три-*изо*-пропоксипропан, т. кип. 89°/11 *мм*, $n^{20}D$ 1,4096, —; I 220, $C_6H_5CH_2OH$ 1512, CH_2Cl_2 350, HCl (конц.) 15, 1,1,3-трибензоксипропан, т. кип. 243—246°/0,5 *мм*, 180°/$5 \cdot 10^{-4}$ *мм*, $n^{20}D$ 1,5580, 76%; I (92%-ный) 330, $HOCH_2CH_2OH$ 1240, CH_2Cl_2 750, HCl (конц.) 10, 2-(5′-окси-3′-оксапентил)-диоксолан-1,3, т. кип. 141°/13 *мм*, $n^{20}D$ 1.4533, 48,5%; I (97%-ный) 118 *г*, $HOCH_2CH_2CH_2OH$ 608, CH_2Cl_2 750, HCl (конц.) 15, 2-(6′-окси-3′-оксагексил)-1.3-диоксан, т. кип. 153°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4598, 69%. Кипятят 36 час. смесь 315 *г* **II**, 1550 *г* $HOCH_2CH_2OH$, 750 *мл* CH_2Cl_2 и 15 *мл* конц. HCl с отделением воды, нейтрализуют твердым NaOH, получают 114 *г* 2-изопропенил-1,3-диоксолана, т. кип. 63°/62 *мм* и 204 *г* 2-(5′-окси-1′-метил-3′-оксапентил)-1.3-диоксолана, выход 34%, т. кип. 133°/14 *мм*, $n^{20}D$ 1,4534. Смесь 140 *г* **II**, 680 *г* $HOCH_2CH_2CH_2OH$, 750 *мл* CH_2Cl_2 и 15 *мл* конц. HCl кипятят 60 час. с отгонкой воды, нейтрализуют твердым NaOH, получают 136,6 *г* 2-изопропенил-1,3-диоксана, т. кип. 95—100°/100 *мм* и 90 *г* 3-(6′-окси-1′-метил-3′-оксагексил)-1,3-диоксана, т. кип. 158—159°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,4589. Смесь 50 *мл* сырого III, 200 *мл* CH_3OH и 5 *мл* конц. HCl нагревают 1 час при 70° в колбе, снабженной колонкой Вигрэ длиной 35 *см*; отгоняют CH_3OH и воду, поддерживая постоянный объем в колбе (ежечасно подается 100 *мл* CH_3OH в течение 24 час., подщелачивают содержимое колбы на фенолфталеин, получают 60,6% триметоксибутана.

Г. Швехгеймер

12189 П. **Способ превращения продуктов карбонилирования в смесь спиртов и кислот.** Кроу (Process for converting carbonylation product to mixture of alcohols and acids. Crown Bernard F.) [Texas Co.]. Пат. США 2743212, 24.04.56

Смесь, полученную р-цией олефинов с CO и H_2 [альдегиды, спирты и высококипящие продукты (в основном ацетали и альдоли)], перемешивают в водн. питательной среде 4—8 час. при 10—52° (предпочтительно, 21—43°) и pH 5—9 с культурой микроорганизмов *Acetobacter ascendens* (I) или *Acetobacter xylinum* [можно *Aceti*, *melanogenum*, *pasteurianum*, *rencens*, *suboxydans* (II)] при этом альдегиды и высококипящие продукты превращаются в спирты и к-ты (длина цепей не изменяется), а спирты, которые были ранее в смеси, не изменяются. Примерный состав питательной среды на 1000 *мл* р-ра: $(NH_4)_2PO_4$ 3 *г*, KH_2PO_4 3 *г*, $MgSO_4$ 2 *г*, дрожжи 10 *г*. 100 *мл* смеси, полученной р-цией октена-1, CO, H_2, при ~121° и 174 *ат* в присутствии карбонила кобальта (60% C_9-альдегидов, 30% C_9-спиртов и 10% высококипящих в-в), смешивают с равным объемом питательной среды; вносят культуру I и выдерживают, непрерывно перемешивая, в анаэробных условиях ~6 час., отстаивают, отделяют верхний слой и при разгонке под атмосферным давлением получают 51 *г* фракции, т. кип. 195—215°, состоящей из C_9-спирта, и 30 *г* фракции, т. кип. 244—254°, состоящей из C_9-к-ты, при этом в смеси не остается высококипящих компонентов. Применяя II вместо I при аэробных условиях получают 49 *г* первой и 29 *г* второй фракций.

И. Дорман

12190 П. **Способ получения и очистки одно- и двуосновных высших алифатических жирных кислот.** Пако, Перрон, Пти (Procédé de préparation et de purification de diacides aliphatiques supérieurs et de mono-acides gras. Paquot Charles, Perron Roger, Petit Josiane, Mme) [Centre National dé la Recherche Scientifique] Франц. пат. 1112068, 8.03.56

Производные высших жирных к-т, напр. эфиры, окисляют HNO_3, уд. в. 1,50—1,52, или нитрующей смесью в течение 10—12 мин., и отделяют нижний слой, повторяя эту операцию до тех пор, пока все масло не перейдет в р-р. Объединяют водно-кислотные слои и экстрагируют их р-рителем, содержащим Cl, напр. $CHCl_3$ (I) или CH_2ClCH_2Cl. Из экстракта выделяют к-ты нижеописанными операциями. 10 *г* чистого метилстеарата обрабатывают 10 *мл* смеси, состоящей из 1 ч. H_2SO_4 66° Bé и 10 ч. HNO_3, уд. в. 1,52. Если р-ция не начинается, то ее вызывают кратковременным нагреванием. Через 10—12 мин. нижний слой отделяют. Эту операцию повторяют 8 раз. Кислый р-р извлекают 75 *мл* I, промывают водой до нейтр. р-ции на метиловый красный, высушивают и отгоняют I. Полученные 7,8 *г* органич. в-в экстрагируют последовательно кипящим петр. эфиром и циклогексаном (II), после чего остается 0,1 *г* осадка. Горячие р-ры к-т в петр. эфире и II охлаждают до т-ры —10° и затем подогревают до +10° и быстро фильтруют. Из петр. эфира получают 3,2 *г* двуосновных к-т (ДК) с кислотным числом (КЧ) 416, числом омыления (ЧО) 455 и т. пл. 55° и 3,2 *г* смеси одноосновных к-т (ОК) со средним КЧ 317, ЧО 328 и т. пл. 28—31°. Из II получают 0,2 *г* ДК и 0,4 *г* различных в-в. Регенерируют 45 *мл* HNO_3, уд. в. 1,51. Всего из 100 ч. метилстеарата получают 36 ч. неочищ. ДК, 32 ч. ОК, 5 ч. прочих в-в, потери летучих в-в 5 ч. Таким же образом из 10 *г* тристеарида получают 2,5 *г* ДК (КЧ 421, ЧО 497, т. пл. 52°), 3,4 *г* ОК (КЧ 298, ЧО 345, т. пл. 30°), 0,3 *г* прочих в-в, потери летучих в-в 0,85 *г*. Регенерируют 30 *мл* HNO_3, уд. в. 1,51. Из 10 *г* гидрированного животного жира (ЧО 197, КЧ 4 и йодное число 4) получают в тех же условиях 2,5 *г* ДК (ЧО 460, КЧ 410, т. пл. 47°), 3,1 *г* ОК (ЧО 342, КЧ 306, т. пл. 31°), 0,5 *г* прочих в-в; потери летучих в-в 0,8. Таким образом можно получить смесь ДК с т. пл. 47—55°, средним КЧ 410—421 и ЧО 455—495 и смесь ОК с т. пл. 28—31°, КЧ 300—317 и ЧО 300—345.

В. Красева

12191 П. **Способ получения акриловой кислоты и ее функциональных производных.** Реппе, Фридерих, Лаутеншлагер, Лайб (Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure und ihren funktionellen Derivaten. Reppe Walter, Friederich Herbert, Lautenschlager Hans, Laib Heinrich) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 949654, 27.09.56

Способ заключается во взаимодействии под давлением ацетилена с CO и соединениями, содержащими подвижный атом H в присутствии комплексных соединений (К), Ni-солей и амидов карбоновых к-т. Используют галогениды Ni (предпочтительно $NiBr_2$ или NiJ_2) и алифатич. амиды (формамид, ацетамид, их гомологи или моно- и диалкилзамещ. производные), смешанные алифатич. амиды (ацетанилид, N-алкилацетанилиды), амиды циклич. к-т (метиламид циклогексанкарбоновой к-ты), лактамы (пирролидон или его N-алкилпроизводные). К имеют резкую т-ру плавления и состав на 1 моль Ni-соли 2—8 моля амида. Можно использовать р-р К в исходных в-вах или применять р-рители — углеводороды, эфир или исходный амид, а также прямо добавлять к реакционной смеси компоненты К, причем не обязательно соблюдать стехиометрич. соотношения. Процесс может быть проведен непрерывным способом. В автоклав из нержавеющей стали загружают 80 ч. $н$-C_4H_9OH и 3 ч. К (из 1 моля $NiBr_2$ и 3 молей N-метилпирролидона (I), воздух вытесняют азотом, нагревают до 185°, надавливают смесь равных объемных частей $CH{\equiv}CH$ и CO до 28 *ат*, р-цию проводят 12 час., ежечасно подавая свежие порции газовой смеси, охлаждают, разгоняют, получают 99 ч. 58%-ного р-ра $H_2C{=}CHCOOC_4H_9$-$н$ в $н$-C_4H_9OH, из остатка (10 *г*) получают в виде застывающей массы 2,5 *г* катализатора, остаточное масло (7,5 *г*) содержит 0,02% Ni. Через вертикальную трубку из нержавеющей стали емк. 3 *л* при 185° проводят непрерывно снизу вверх со скоростью 500 *мл/час* смесь 1,2 ч. $NiBr_2$, 2,8 ч. I и 97 ч. спирта; одновременно сверху вниз пропускают смесь равных объемных частей C_2H_2 и CO под давл. 45 *ат* со скоростью 0,15 *мл/час*; из 100 ч. образующейся жидкой смеси получают 90 ч. 59%-ного р-ра $CH_2{=}CHCOOC_2H_5$ в спирте и 10 ч. остатка. Приведен ряд других примеров получения $CH_2{=}CHCOOC_2H_5$ и $CH_2{=}CHCOOC_4H_9$ в присутствии К из диметилбензамида, метилфенилацетамида ацетамида с применением в некоторых случаях тетрагидрофурана в качестве р-рителя для К. Г. Ш.

12192 П. Метод получения алкиловых эфиров α,β-ненасыщенных монокарбоновых кислот из β-лактона и спирта. Шейвер (Method of producing alkyl esters of alpha-beta unsaturated monocarboxylic acids from a beta-lactone and an alcohol. Shaver Forrest W.) [The B. F. Goodrich Co.]. Канад. пат. 523992, 17.04.56

Улучшение способа получения алкиловых эфиров α,β-ненасыщ. монокарбоновых к-т р-цией β-лактонов, имеющих по крайней мере один атом H при α-атоме C с одноатомным спиртом в присутствии дегидратирующего катализатора, заключается в непрерывном добавлении смеси β-лактона и спирта к нагретому р-ру алкилсерной к-ты и непрерывном удалении паров образующегося эфира и непрореагировавшего спирта. В частности, метилакрилат получают вышеуказанным способом из β-пропиолактона, метанола и CH_3OSO_3H. К отгону добавляют $н$-гексан и отгоняют азеотроп $н$-гексан-метанол. Г. Швехгеймер

12193 П. Способ получения δ-хлор- или δ-цианвалериановой кислоты. Франке, Баксман (Verfahren zur Herstellung von δ-Chlor- oder δ-Cyanvaleriansäure. Franke Walter, Baxmann Fritz) [Chemische Werke Hüls A.-G.]. Пат. ФРГ 951984, 8.11.56

Простые эфиры общей ф-лы $X(CH_2)_4OR$, где X — Cl и CN, R — алкил (преимущественно CH_3-группа), обрабатывают HNO_3 или окислами азота при повышенной т-ре, возможно в присутствии газов, содержащих O_2, и катализатора окисления, напр. V_2O_5. Исходные в-ва получают конденсацией диацетилена и CH_3OH. Полученный метоксибутенин формилируют в $CH_3OCH{=}CHC{\equiv}CCH_2OH$, гидрируют до $CH_3O(CH_2)_5OH$, который при р-ции с $SOCl_2$ дает 1-метокси-5-хлорпентан. Цианированием последнего получают 1-метоксипентаннитрил-5. 50 ч. 1-метокси-5-хлорпентана при перемешивании и охлаждении прибавляют к смеси 200 ч. 80%-ной HNO_3 и 0,5 ч. V_2O_5 при т-ре ⩽30°. Смесь перемешивают еще 3 часа при 30° и удаляют в вакууме окислы азота. Остаток смешивают при 10° с 50 ч. 30%-ного NaOH, масло отделяют, водн. слой экстрагируют $CHCl_3$, экстракт и масло объединяют и перегоняют. Получают δ-хлорвалериановую к-ту, т. кип. 110°/1,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4542. Выход 86%. 30 ч. 1-метоксипентаннитрила-5 при перемешивании и охлаждении прибавляют к 150 ч. 80%-ной HNO_3, содержащей 0,15 ч. V_2O_5, при т-ре ~20°. Смесь выдерживают 4,5 часа при 20°, удаляют в вакууме окислы азота, прибавляют 50 ч. 30%-ного NaOH и экстрагируют CH_2Cl_2. Получают δ-цианвалериановую к-ту, т. кип. 144—148°/1,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4490. Выход 90%. δ-Хлор- или δ-цианвалериановые к-ты можно применять как полупродукты для получения синтетич. смол, напр. полиамидов. Б. Фабричный

12194 П. Новые четвертичные соли аммония и их применение (Nouvelles combinaisons d'ammonium quaternaires et leurs applications) [Consortium de produits chimiques et de synthèse. Carbonisation et Charbons Actifs]. Франц. пат. 1115662, 27.04.56

Для превращения гидрофильного бентонита (Б) в в-во, способное набухать в органич. жидкостях, Б вводят в р-цию с четвертичной солью аммония общей ф-лы $XN(R)(н$-$C_7H_{15})_3$, где R — алкил или арилалкил, содержащий ⩾8 атомов C, X — анион (Cl^-, SO_4^{2-}, NO_3^-). Кол-во соли берут не меньше кол-ва, соответствующего обменной способности Б. 1 моль $N(н$-$C_7H_{15})_3$ (I), т. кип. 185—195°/6 *мм*, вводят в р-цию при 20° с 1 молем метилсульфата. Получают кристаллич. сульфат метилтригептиламмония (II), растворимый в спирте, дихлорэтане, дающий 1%-ный р-р в воде. 25 ч. II в 2475 ч. воды вводят в р-цию с 50 ч. Б, суспендированного в 250 ч. воды. Выпавший гель отделяют, промывают водой, сушат при 80° до постоянного веса и измельчают. Полученный Б набухает в толуоле, увеличиваясь в объеме в 7 раз. В сосуд с I при 70° барботируют CH_3Cl. 1%-ный водн. р-р полученного $CH_3(Cl)N(н$-$C_7H_{15})_3$ вводят в р-цию с Б (с обменным коэф. 80). Полученный Б набухает в $C_6H_5NO_2$, при 1%-ной его конц-ии вязкость $C_6H_5NO_2$ увеличивается в 2 раза. Действием на Б $CH_3(Br)N(н$-$C_7H_{15})_3$ получают продукт, набухающий в минер. маслах и обладающий консистенцией смазочного масла. Указанные продукты можно применять для получения смазок, красок, защитных покрытий, стабилизаторов виниловых смол и пластификаторов. Б. Фабричный

12195 П. Способ получения полипептидов. Брокман (Verfahren zur Herstellung von Polypeptiden. Brockmann Hans) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 954419, 20.12.56

Полипептиды со средней степенью полимеризации (СП) 10—20 получают полимеризацией эфиров α-аминокислот или три- и тетрапептидов в р-ре действием триарилметил-, диарилалкилметил- и моноарилдиалкилметил-Na. В качестве р-рителей применяют диэтиловый, дипропиловый, метилбутиловый эфиры, тетрагидрофуран, диоксан или ароматич. углеводороды (C_6H_6); СП зависит от применяемого р-рителя. Р-р 2,7 *г* свежеперегнанного $H_2NCH_2COOCH_3$ в 5 *мл* эфира в атмосфере сухого N_2, свободного от O_2, обрабатывают 290 *мл* 0,12 н. р-ра трифенилметилнатрия (I) в эфире. Смесь нейтрализуют эквивалентным кол-вом лед. CH_3COOH, фильтруют и осадок промывают большим кол-вом эфира. Получают 4,6 *г* аморфного порошка, который промывают C_6H_6 от следов трифенилметана и водой от CH_3COONa, глицина и низкомоле-

кулярных пептидов. Остаток (~35% от теоретич.) имеет СП 12—13. Р-р 1,2 *г* глицил-DL-аланил-DL-фенилаланина в 70 *мл* C_6H_6 смешивают с 70 *мл* 40%-ного эфир. р-ра I. Выпавший осадок оставляют на 2 дня, затем смесь нейтрализуют лед. CH_3COOH, осадок отфильтровывают и экстрагируют водой, а затем CH_3OH. Получаемый в кол-ве 17% от исходного в-ва полипептид имеет средний мол. в. 1890 по титрованию $HClO_4$ в среде лед. CH_3COOH и 1400 по содержанию аминного N. Из метанольного экстракта выделяют полипептид с мол. в. 900 (выход 7%). При переработке водн. экстракта получают 20% исходного в-ва. Приведен пример получения поли-DL-аланина (СП 12—13) в присутствии I, который может быть заменен $NaNH_2$ или CH_3ONa. Б. Фабричный

12196 П. Способ получения оксимов (Verfahren zur Herstellung von Oximen) [Synthese-Chemie G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 952088, 8.11.56

Оксимы получают из первичных аминов с NH_2-группой при первичном или вторичном атоме С окислением при повышенной т-ре (~80°) H_2O_2 в присутствии солей к-т, содержащих U, Mo или W, щел. металлич. солей нитрилотриуксусной к-ты (I) или этилендиаминтетрауксусной к-ты (II). Способ можно осуществлять непрерывно, при этом непрореагировавший амин возвращают в процесс, добавляя катализатор и I или II. 100 г. циклогексиламина (III), 280 ч. воды, 4,5 ч. вольфрамата III, 3 ч. Na соли II, 14 ч. Na_2SO_4 и 96 ч. 35%-ной H_2O_2 перемешивают 1 час при 15°, затем смесь в течение 30 мин. охлаждают до 0°. Отделяют 96 ч. осадка [продукт присоединения III к циклогексаноноксиму (IV)], расщеплением которого получают 51,4 ч. IV, т. пл. 88° и 44,6 ч. III, который возвращают в процесс вместе с маточным р-ром. Выход IV 99,2%, считая на вошедший в р-цию III. Вместо Na-соли II можно применять 3 ч. Na-соли I, выход IV 95%, считая на вошедший в р-цию III. 61,4 ч. *изо*-$C_3H_7NH_2$, 280 ч. воды, 5 ч. вольфрамовой к-ты (V), 3 ч. Na-соли II, 14 ч. Na_2SO_4 и 96 ч. 35%-ной H_2O_2 при охлаждении перемешивают в течение 2,5 час. и 1 час при 5°. Смесь нейтрализуют H_2SO_4 и экстрагируют $CHCl_3$. После удаления $CHCl_3$ получают 64 ч. ацетоноксима с т. пл. 60°. 74,5 ч. *н*-$C_4H_9NH_2$, 280 ч. воды, 5 ч. V, 3 ч. Na-соли II, 14 ч. Na_2SO_4 и 96 ч. 35%-ной H_2O_2 перемешивают при 15°. Смесь нейтрализуют H_2SO_4 и экстрагируют органич. р-рителем. После отгонки р-рителя получают 75 ч. бутиральдоксима с т. кип. 152—160°. 55,5 ч. бензиламина, 140 ч. воды, 2,5 ч. V, 1,5 ч. Na-соли II, 7 ч. Na_2SO_4 и 48 ч. 35%-ной H_2O_2 вводят в р-цию в течение 1 часа при 15°, затем смесь перемешивают 1 час при 15°. Обычной обработкой выделяют 44 ч. масла, содержащего 87—88% бензальдоксима. Б. Фабричный

12197 П. Способ получения четвертичных аммониевых соединений. Аменде (Verfahren zur Herstellung quartärer Ammoniumverbindungen. Amende Joachim) [Chemische Werke Hüls A.-G.]. Пат. ФРГ 948328, 30.08.56

При конденсации диаминов (несимметрич. диалкилэтилендиаминов, диалкилпропилендиаминов, диалкилфенилендиаминов, диалкилциклогексилендиаминов), аминопиридинов, морфолилэтиламина (I), морфолилпропиламина или морфолилбутиламина с высокомолекулярными карбоновыми к-тами (природными или синтетич., жирными, нафтеновыми, смоляными к-тами) или галоидоангидридами высших алифатич. или алкилароматич. сульфокислот образуются амиды к-т. Последние при р-ции с окисями алкиленов [особенно с окисью этилена (II) или окисью пропилена] и последующей обработке алкил- или бензилгалогенидами превращаются в четвертичные аммониевые соединения, которые являются ценными поверхностноактивными в-вами, особенно хорошими в качестве эгализирующих в-в. Нагревают смесь 1 моля I и 1 моля олеиновой к-ты при 150° до тех пор, пока не отщепится 1 моль воды, добавляют 7 молей II, нагревают при 180°, добавляют 1 моль $C_6H_5CH_2Cl$, нагревают при 120°, получают четвертичное аммониевое соединение, обладающее превосходной эгализирующей способностью, особенно при крашении кубовыми красителями. Г. Ш.

12198 П. Способ получения алкилмеркурхлоридов, бромидов или йодидов. Шерер, Клуге, Шеффер (Verfahren zur Herstellung von Alkylquecksilberchloriden, -bromiden bzw.-jodiden. Scherer Otto, Kluge Friedhelm, Schaeffer Georg) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 954878, 27.12.56

Способ получения указанных в-в из $HgCl_2$, $HgBr_2$ или HgJ_2 и Al-алкилов характеризуется тем, что р-цию проводят в среде CH_2Cl_2 (I) в течение нескольких минут. Р-цию можно проводить при обычном, повышенном или пониженном давлении. К суспензии 406,5 *г* $HgCl_2$ в 1100 *г* I в течение 15 мин. при размешивании приливают р-р 135 *г* алюминийэтилсесквихлорида в 200 *мл* I. Т-ра при этом повышается до 42°. Смесь дополнительно выдерживают 10 мин. при 40°. К прозрачному р-ру прибавляют 600 *мл* 1%-ной HCl, выпадает белое в-во. Верхний водн. слой отделяют, от нижнего слоя отгоняют I. Остается 375 *г* кристаллич. этилмеркурхлорида, т. пл. 190—192°. К перемешиваемой суспензии 406,5 *г* $HgCl_2$ в 1100 *г* I в течение 20 мин. прибавляют р-р 113 *г* алюминийметилсесквихлорида в 400 *г* I, т-ра достигает 42°. После 10-мин. выдержки прибавляют 600 *мл* 1%-ной HCl. Дальнейшей обработкой получают 355 *г* метилмеркурхлорида, т. пл. 165—167°. Б. Фабричный

12199 П. Способ получения тиокарбимидов тионфосфорных кислот. Шрадер (Verfahren zur Herstellung von Thionophosphorsäurethiocarbimiden. Schrader Gerhard) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 952085, 8.11.56

Соли диалкилдитиофосфорной к-ты с третичными аминами обрабатывают в присутствии органич. р-рителей галоидцианом. Образующиеся фосфорилированные роданиды под действием галоидводородных солей перегруппировываются в изомерные тиокарбимиды тионфосфорной к-ты. Для образования солей пригодны такие третичные основания, которые с применяемыми диалкилдитиофосфорными к-тами дают соли, растворимые в углеводородах, напр. $(CH_3)_3N$, $(C_2H_5)_3N$, $(C_3H_7)_3N$, пиридин. В качестве р-рителей берут углеводороды (C_6H_6, $C_6H_5CH_3$, ксилол) или кетоны. Р-р 55,8 ч. диэтилдитиофосфорной к-ты в 100 *мл* C_6H_6 смешивают при т-ре ~20° с 32 ч. $(C_2H_5)_3N$, к смеси при 10—20° постепенно прибавляют р-р 33 ч. BrCN в 100 ч. C_6H_6, смесь выдерживают 1 час при ~15°, отфильтровывают выделившуюся соль, отгоняют р-ритель и фракционируют остаток. Получают 48 *г* $(C_2H_5O)_2P(=S)NCS$, т. кип. 82—83°/2 *мм*. Аналогично получают $(CH_3O)_2P(=S)NCS$, т. кип. 65°/2 *мм*; $(н\text{-}C_3H_7O)_2P(=S)$-NCS, т. кип. 96°/2 *мм*; $(изо\text{-}C_3H_7O)_2P(=S)$—NCS, т. кип. 82°/2 *мм*. Получаемые в-ва обладают высокой реакционной способностью и могут применяться для борьбы с вредителями и как полупродукты. Б. Фабричный

12200 П. Способ получения эфиров кремниевой кислоты. Енкнер, Кёстер, Шель (Verfahren zur Herstellung von Kieselsäureestern. Jenkner Herbert, Köster Alfred, Scheel Kurt C.) [Kali-Chemie A.-G.]. Пат. ФРГ 955236, 3.01.57

Эфиры ортокремниевой к-ты (I, к-та) получают, действуя SiF_4 (побочный продукт при произ-ве суперфосфата) на спирт в присутствии металлов, не образующих алкоголятов (Zn, Fe). 40 ч. Fe-порошка, промытого спиртом и эфиром и высушенного в вакууме, перемешивают с 400 ч. абс. CH_3OH и небольшим

кол-вом $HgCl_2$; суспензию нагревают до 55—60° и пропускают SiF_4, до полного растворения Fe. При охлаждении выкристаллизовывается $FeSiF_6 \cdot 4CH_3OH$. Смесь упаривают при 30 *мм* и т-ре бани 60°. В остатке $FeSiF_6$, кристаллизующийся с 2—3 молями CH_3OH. Дистиллат нейтрализуют NH_3, отфильтровывают небольшое кол-во NH_4-силикофторида и отделяют перегонкой 54 ч. метилового эфира I от CH_3OH. Выход эфира и Fe-фторосиликата составляет 100%, считая на взятое Fe. Аналогично из суспензии 40 ч. сухого Zn-порошка в 600 ч. C_2H_5OH получают 35 ч. этилового эфира I, выход эфира и Zn-фторосиликата 100%, считая на взятый Zn. Получаемые в качестве побочных продуктов фторсиликаты можно использовать для защиты строительных материалов. Б. Фабричный

12201 П. Органические силоксаны. Кларк (Organosiloxanes. Clark Harold A.) [Dow Corning Corp.]. Канад. пат. 523952, 17.04.56

Соединения общей ф-лы $[-Si(R)(O-)CH_2(-O)(R)Si-]_n$ (R — алкил или моноциклич. арил; $n \geqslant 3$) получают гидролизом соединений $RX_2SiCH_2SiX_2R$ (R — те же, что и выше; X — галоид) и концентрировании гидролизата. Для соединения, где $n = 3$, предлагается следующая ф-ла I. Упоминаются подобные силоксаны, в которых $R = CH_3$ или C_6H_5. Г. Швехгеймер

12202 П. Процесс дегидрохлорирования полихлоралкилхлорсиланов. Уагнер (Process of dehydrochlorinating polychloroalkyl chlorosilanes. Wagner George H.) [Union Carbide and Carbon Corp.]. Пат. США 2737521, 6.03.56

Метод дегидрохлорирования полихлоралкилхлорсиланов, в которых только один атом Cl стоит у β-C-атома полихлоралкильной группы и, по крайней мере, один атом Cl связан с соседним атомом C, заключается в нагревании смеси соответствующего силана и вторичного или третичного гетероциклич. амина при 150—210° и непрерывном удалении HCl (газа). Применяют полихлорсиланы: а) содержащие только полихлоралкил и атом Cl, связанный с атомом Si; б) содержащие полихлоралкил и атом Cl, связанный с атомом Si [напр.: $CH_3CHClCHClSiCl_3$, $ClCH_2CHClCH_2SiCl_3$, $C_2H_5CHClCHClSiCl_3$, $ClCH_2CHClSi(C_2H_5)Cl_2$, $ClCH_2CHClSi(C_2H_5)_2Cl$]. Когда атомы Cl находятся в α- и (или) β-положениях образуются α, β- непредельные силаны; в случае, когда атомы Cl находятся в β- и γ-положениях полихлоралкильной группы, получается смесь α, β- и β, γ-непредельных силанов. В качестве дегидрохлорирующих агентов применяют: пиридин, хинолин, изохинолин, акридин, пиперидин, 2-метилпиридин, 2-метил-5-этилпиридин, N-этилпиперидин и др.; можно для этой цели брать также их хлоргидраты в кол-ве 1—20 (лучше 2—10) вес.% (в случае применения хлоргидратов берут несколько большие кол-ва). Дегидрохлорирование проводят непрерывно или периодически. При непрерывном способе вводят полихлорсилан в реактор и непрерывно удаляют образующиеся HCl (газ) и непредельный силан; свежий полихлорсилан подают со скоростью равной скорости отгонки непредельного силана; этот способ позволяет дегидрохлорировать большие кол-ва с малыми кол-вами амина. При периодич. способе одна и та же порция амина также может быть использована многократно. В колбу, соединенную с ректификационной колонкой высотой 305 *мм*, с насадкой из стеклянных спиралей диам. 3,3 *мм*, загружают 194 *г* $ClCH_2CHClSiCl_3$ и 5,5 *г* хинолина, нагревают при 165—175° (в колбе) до прекращения выделения HCl (газа), получают $CH_2{=}C(Cl)SiCl_3$, выход 82%. Аналогично из 194 *г* $CH_2ClCHClSiCl_3$ и соответствующего амина получают (перечислены: амин, его кол-ва в *г*, выход $CH_2{=}C(Cl)SiCl_3$ в %): изохинолин, 5,5, 86,5; 2-метил-5-этилпиридин, 6, ~100 (неочищ.); N-этилпиперидин, 6, 88,5. Г. А. Швехгеймер

12203 П. Способ получения мононитрилов смоляных кислот. Бролт, Рек (Sätt att framställa mononitriler av hartssyror. Brault R. G., Reck R. A.) [Armour and Co.]. Шведск. пат. 154984, 26.06.56

Способ получения указанных нитрилов с применением фосфорсодержащего катализатора характеризуется тем, что реакционную смесь, содержащую жидкую смоляную к-ту, газообразный NH_3 и катализатор, в первый период р-ции нагревают 0,5—1,5 часа при 120—270° (120—185°) до превращения смоляной к-ты в соответствующий амид, а затем от 300° до т-ры кипения продуктов р-ции (преимущественно до 340°). В смесь 617 *г* неочищ. абиетиновой к-ты (из таллового масла), 4 *г* красного P и 0,1 *г* борной к-ты при энергичном перемешивании пропускают NH_3 при 140—160°. Смесь выдерживают 1,5 часа при 140—160°, затем т-ру поднимают до 320—340° и выдерживают ее до прекращения выделения воды. Смесь охлаждают до ~150° и отфильтровывают выделившийся P. Продукт нагревают в вакууме для разложения NH_4-соли и удаления NH_3. Выход нитрила абиетиновой к-ты 95,5% (теор.) Б. Фабричный

12204 П. Способ получения циклопентадиенилталлия в частности для получения чистого циклопентадиена. Мейстер (Verfahren zur Herstellung von Cyclopentadienyl-thallium, insbesondere zur Reingewinnung von Cyclopentadien. Meister Herbert) [Chemische Werke Hüls A.-G.]. Пат. ФРГ 942989, 9.05.56

Циклопентадиен (I) или смеси углеводородов, содержащих I, обрабатывают TlOH в р-ре и образовавшийся циклопентадиенилталлий (II) разлагают на I и соль Tl разб. минер. к-тами. Можно брать как чистый I, так и смеси I с другими ненасыщ. и насыщ. углеводородами (напр., «сырые бензолы», получаемые из каменноугольной смолы или конденсаты, получаемые при охлаждении до —40° и ниже газовых смесей, образующихся при синтезе ацетилена в вольтовой дуге, которые содержат ~18% I). Взаимодействие легко протекает при т-рах, близких к ~20°, и при хорошем перемешивании. Для получения II можно использовать водн. р-ры TlOH, получающиеся действием NaOH или KOH на водн. р-ры солей Tl^+ (напр., Tl_2SO_4), для получения II можно использовать смесь TlOH с соединениями других металлов. II очень трудно растворим в воде, устойчив к нагреванию до 150° и легко расщепляется на I и Tl при действии разб. водн. р-ров минер. к-т (лучше при нагревании). Таким образом можно с помощью Tl выделить I из смеси ненасыщ. углеводородов и отделить с помощью I Tl от других металлов. К р-ру 25 ч. Tl_2SO_4 и 10 ч. KOH в 200 ч. воды прибавляют р-р 5 ч. I в небольшом кол-ве CH_3OH и перемешивают несколько минут, осадок промывают водой и небольшим кол-вом холодного CH_3OH, получают II, выход 95% (считая на исходный I), сублимируют при 110—120° и 10 *мм*. Смесь 33 ч. II и 130 ч. 6%-ной H_2SO_4 нагревают в перегонной колбе, получают I, выход 90,5%, т. кип. 40—41°; остаток Tl_2SO_4, который можно использовать повторно. В р-р 30 ч. Tl_2SO_4 и 12 ч. KOH в 250 ч. воды пропускают в течение 30 мин. при 0—5° и перемешивании 39,2 ч. конденсата, полученного охлаждением до —40° газовой смеси, образующейся при синтезе ацетилена в вольтовой дуге, перемешивают 30 мин., обрабатывают как описано выше, получают 28 ч. II. Р-р 2,5 *г* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 2,8 *г* $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, 3 *г* $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, 2,2 *г* $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, 3,3 *г* $Al_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$, 1,7 *г* $AgNO_3$, 1 *г*

$Pb(NO_3)_2$ и 5 *г* $TlNO_3$ (99%-ный) в 500 *мл* воды обрабатывают 10 *г* NaCN и 10 *г* KOH, добавляют 5 *мл* I, встряхивают 20 мин., осадок промывают небольшим кол-вом холодного CH_3OH и эфиром, получают II, выход 98,7% (считая на Tl, содержащийся в исходной смеси). Г. Швехгеймер

12205 П. **Способ получения инданов из *п*-цимола. Полак** (Process of producing indanes from para-cymene. Polak Ernest H.) [Polak's Frutal Works, Inc.]. Пат. США 2752404, 26.06.56

Полиалкилинданы (I) получают из *п*-цимола (II) взаимодействием с алкенами (мол. соотношение 2—3 : 1), содержащими 4—12 атомов C (предпочтительно 4—9), имеющими общую ф-лу $R^1(R^2)C{=}C(R^3)$-R^4 (III) [R^1, R^2 — алкилы, содержащие 1—9 атомов C (лучше 1—6), R^3, R^4 — H или алкилы, содержащие 1—8 атомов C (предпочтительно 1—5)], с алкенами, которые после перегруппировки приобретают структуру III, или с *втор*-, *трет*-насыщ. алифатич. спиртами, которые после отщепления H_2O дают III. Р-цию проводят в жидкой фазе, содержащей 85—93 вес.% H_2SO_4 и 7—15 вес. % H_2O при минус 20—50° и нормальном давлении, причем, если II реагирует с *трет*-спиртом, то отношение $H_2SO_4 : II = 1{,}5—4 : 1$, если с алкеном, то $^1/_8 : 1$. Механизм р-ции еще не вполне выяснен, но полагают, что в присутствии указанной выше жидкой фазы H_2 или H и CH_3-группа отщепляются от алкилированного II, полученного в результате р-ции II с III, при этом замыкается кольцо и образуются I и изопентан (в случае р-ции II с *трет*-амиловым спиртом), образующийся в результате присоединения H_2 к *трет*-амилену. Смесь 500 *г* I и 125 *г* *трет*-амилового спирта в течение 2 час. прикапывают в охлажд. до —10° р-р, содержащий 1286,4 *г* 100%-ной H_2SO_4 и 113,6 *г* H_2O, при —5°, смесь перемешивают 5 час. при т-ре $\leqslant 10°$, масляный слой отделяют, промывают водн. NaOH, затем водой до нейтр. р-ции и перегоняют в вакууме. Отбирают непрореагировавший II и изопентан и фракцию с т. кип. 103°/7 *мм*, d_4^{15} 0,906—0,908, состоящую из смеси 1,1,2,3,3,5-гексаметилиндана (IV) (~45%), 1,1,3,5-тетраметил-3-этилиндана (V) (~25%) и 1,1,3,3,5-пентаметилиндана (VI) (~15%), которые в индивидуальном состоянии имеют, соответственно, следующие свойства (перечислены т. кип./2 *мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): 85, 1,5119, 0,9119; 79,5, 1,5049, 0,8995; 68, 1,5019, 0,8911. Смесь I или индивидуальные I можно превратить в соответствующие кетоны р-цией с CH_3COCl в присутствии безводн. $AlCl_3$ или других катализаторов р-ции Фриделя — Крафтса. Так, 140 *г* $AlCl_3$ растворяют в 400 *г* чистого $C_6H_5NO_2$, охлаждают до < 30°, в течение 3 час. добавляют 200 *г* I и 85 *г* CH_3COCl при ~20°; после прекращения выделения HCl смесь перемешивают еще 0,5 час. и гидролизуют обычным образом, экстрагируют C_6H_6, промывают водой и водн. CH_3COONa до нейтр. р-ции, C_6H_6 отгоняют и получают 640 *г* смеси $C_6H_5NO_2$ и кетона; $C_6H_5NO_2$ отделяют перегонкой под вакуумом и получают ~200 *г* инданметилкетонов, имеющих следующие свойства (приведены кетон, т. кип./2 *мм*, т. пл., $n^{20}D$, т. пл. семикарбазона, т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона): ацетил-IV, 131, 58—59, 1,5322, 196—198, 162,5—164,5; ацетил-V, 117, 31—32, 1,5285, 168—170, 141—142,5; ацетил-VI, 117, 59—60, 1,5228, 181—183, 178—180, 159—161,5. Аналогично получают смеси I, применяя метилизобутилкарбинол, *трет*-бутанол, диизобутилкарбинол, I применяются как полупродукты для синтеза лекарственных в-в, химикатов для с. х., красителей. Метилкетоны I обладают сильным мускусным запахом. И. Дорман

12206 П. **Способ получения гексахлорбензола. Бекке, Шпербер** (Verfahren zur Herstellung von Hexachlorbenzol. Becke Friedrich, Sperber Heinrich) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 955231, 17.01.57

Способ получения гексахлорбензола (I), отличающийся от способа, приведенного в пат. ФРГ 942266 (см. РЖХим, 1957, 45695), тем, что хлорированный циклогексан обрабатывают SO_2Cl_2 или $HOSO_2Cl$ в присутствии р-рителя (хлорированные углеводороды, лучше CCl_4). Процесс можно осуществлять непрерывно или периодич. 100 ч. смеси изомеров после отделения γ-гексахлорциклогексана нагревают в закрытом сосуде с 200 ч. SO_2Cl_2 и 400 ч. CCl_4 4 часа при 160°. После охлаждения отделяют твердое в-во, промывают его водой и высушивают. Получают 95 ч. I, т. пл. 227—228°. Аналогично с 300 ч. $HOSO_2Cl$ и 200 ч. CCl_4 получают I с т. пл. 226—228°, выход ~100%. Б. Фабричный

12207 П. **Способ монохлорирования *м*-ксилола. Энгельберц** (Verfahren zur Monochlorierung des m-Xylols. Engelbertz Paul) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 952344, 15.11.56

м-Ксилол (I) хлорируют в присутствии Sb_2S_3, свободной от Fe, при т-ре от —15 до 20° (лучше от —10 до —5°). 1 *кг* чистого I смешивают с 2 *г* свежевозогнанного $FeCl_3$ и при т-ре от —10 до —5° пропускают Cl_2 в кол-ве от 85 до 90% от теоретич. необходимого. Промывают водой до нейтр. р-ции, сушат и фракционируют в вакууме. Получают 1020 *г* смеси с т. пл. около —50°, состоящей из ~75% 4-хлор-*м*-ксилола и ~25% 2-хлор-*м*-ксилола. 1 *кг* чистого I смешивают с 2 *г* Sb_2S_3, свободной от Fe, и хлорируют; смесь дважды промывают конц. HCl, а затем водой до нейтр. р-ции. Обрабатывая аналогично, получают смесь монохлор-*м*-ксилолов с т. пл. около —40°, состоящую на ~90% из 4-хлор-*м*-ксилола и на ~10% из 2-хлор-*м*-ксилола. Б. Фабричный

12208 П. **Получение производных *бис*-(оксифенил)-метана в присутствии H_2Se или H_2Te. Рейнер, Шулц, Шуман, Силберберг** (Production of bis-phenols by condensation of phenols with ketones catalyzed by hydrogen selenide of hydrogen telluride. Reiner Eugene J., Schultz Herman S., Shuman Joseph G., Silberberg Melvin) [Technical Tape Corp.]. Пат. США 2762846, 11.09.56

Новый способ получения *бис*-фенолов общей ф-лы $(HOR)_2C(R^1)R^2$ (I) (R — ароматич. остаток, а R^1 и R^2 — алкилы) конденсацией фенолов с кетонами (3 : 1) в присутствии конц. HCl, или безводн. HCl (можно HBr, H_2SO_4) и H_2Se и (или) H_2Te в качестве катализаторов. Можно также применить соединения Se и (или) Te (0,0005—0,1 *г* Na_2Se на *г-моль* кетона), выделяющих H_2Se и (или) H_2Te во время р-ции. Р-цию проводят при 25—100° (предпочтительно, 30—50°). К смеси 282 ч. C_6H_5OH, 58 ч. ацетона, 0,000015—0,015% Na_2Se, считая на общий вес фенол + + ацетон, при перемешивании добавляют 160 ч. 37%-ной водн. HCl, реакционную смесь выдерживают при 35—45° 3 часа; кристаллизация заканчивается через 3—8 час., продукт промывают водой, фильтруют, сушат при 45—60° до постоянного веса, выход I ($R' = R'' = CH_3$) > 90%, т. пл. 153—156. Аналогично получают I ($R' = R'' = CH_3$) (указан катализатор и выход в %): 0,015% CdSe, 75—85; 0,015% SrSe, 75—80; 0,015% ZnSe, 86; 0,030% CdTe или 0,015% Na_2Te, 87; 0,030% Bi_2Se, 71; 0,015% коллоидного металлич. Se (получен восстановлением H_2SeO_4 $NH_2NH_2 \cdot H_2O$), 77 (т. пл. 151—154°); 0,015% металлич. Te, 76; 0,6 *мл* переохлажденной жидкой H_2SeO_4, 80—85; 0,030% H_2TeO_4, 70—75. И. Дорман

12209 П. **Получение полуальдегида фталевой кислоты из пентахлорксилола. Хед, Айвинс** (Preparation of phthalaldehydic acid from pentachloroxylene. Head James D., Ivins Owen D.) [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2748162, 29.05.56

Улучшенный метод гидролиза пентахлор-*о*-ксилола (I) с образованием полуальдегида фталевой к-ты (II),

заключающийся в кипячении I в водн. р-ре, содержащем по крайней мере 10 вес.% галоидоводородной к-ты (HCl, HBr), 4—35 вес.% (лучше 10—20 вес.%) галоидной соли одного или нескольких металлов ($ZnCl_2$, $ZnBr_2$, $FeCl_3$, $FeBr_3$, $CdCl_2$, $CdBr_3$) при 90—250° (лучше 100—150°) под давлением или без него. II выделяют по охлаждении фильтрованием или экстракцией р-рителями (C_6H_6, $C_6H_5CH_3$, C_6H_5Cl, CCl_4 и др.). 100 *г* I смешивают с 100 *мл* 48% водн. HBr и 20 *г* $ZnBr_2$, кипятят 4 часа, пока не исчезнет масляный слой, разбавляют 200 *мл* H_2O, охлаждают до ~20°, отделяют кристаллы, промывают H_2O; т. пл. II 95—98° (из H_2O), выход 70%. В ряде аналогичных опытов получения II вводят в р-цию 100 *г* I, получают следующие результаты (приведены конц-ия HCl, галоидная соль, кол-во ее в *г* на 100 *мл* водн. р-ра, время кипячения в час., выход II в %): 36, $ZnCl_2$, 20, 18, 92; 36, $FeCl_3$, 5, 8, 63; без HCl, $ZnCl_2$, 20, 36, 89; 36, $ZnCl_2$, 10, 15; 36, $CdCl_2$, 20, 40, 75. Фильтрат, содержащий HCl и галоидную соль, используется для повторных р-ций, в этом случае выделяющийся во время р-ции избыточный HCl улавливается. II применяется, как полупродукт для синтеза, напр. для получения фталазона, в этом случае нет необходимости в выделении II. Смесь 100 *г* I, 100 *мл* конц. HCl и 50 *г* $FeCl_3$ кипятят 3,5 часа, разбавляют водой до 800 *мл*, фильтруют горячим и подщелачивают 50% водн. NaOH до pH 8—10, отделяют $Fe(OH)_3$, прибавляют 25 *г* гидразин гидрата и р-р нейтрализуют водн. H_2SO_4, нагревают на паровой бане при 80—90° в течение 3 час., охлаждают до ~20° и отделяют кристаллы фталазона, т. пл. 181—185°, выход 68,5%. И. Дорман

12210 П. Каталитическое моноацилирование гексилрезорцина и его кето-аналогов. Дереска (Catalytic mono — acylation of hexylresorcinol and its keto — analog. Dereska Joseph Sylvester) [Strong. Cobb and Co., Inc.]. Пат. США 2752388, 26.06.56

Кристаллические изомеры моно-эфиров алкилрезорцина и его кето-аналогов получают ацилированием одним молем уксусного ангидрида в присутствии р-рителя (гептаны) при 25—70° (предпочтительно, ближе к нижнему пределу) и атмосферном давлении, в присутствии следов катализатора (конц H_2SO_4, HCl (газ), HBr (газ), HJ (газ), водн. HJ, HF, CH_3COCl, $HgCl_2$, BF_3, $AlCl_3$). Смесь гексилрезорцина (I) (10 *г-молей*), $(CH_3CO)_2O$ (10 *г-молей*) гептана (4 *л*) перемешивают 5 мин., прибавляют при помешивании 5 капель конц. H_2SO_4, цвет смеси изменяется в красно-оранжевый, затем в красный, причем смесь гомогенизируется; выдерживают при ⩽50° 3 часа; оставляют на ~12 час. при ~20°, после чего промывают несколько раз водой, охлаждают до 5—10° и отделяют выпавшие кристаллы; выход кристаллич. изомера моно-ацетата I (II) 40—60%, т. пл. 63,5—64° и изомера в виде масла (III) 40—50%. Применяя в качестве катализатора HCl, получают выход II 44,5%, III — 30%, III гидролизуют в I и опять вводят в р-цию, при двукратном процессе выход II 70%. 1 *г-моль* I и 1 *г-моль* $(CH_3CH_2CO)_2O$ смешивают с 200 *мл* *н*-гептана, в смесь пропускают сухой HCl, т-ра при этом поднимается от 26 до 40°, в течение 5 мин. образуется однофазный р-р, который через 30 мин. растворяют в эфире, промывают водой, водн. $NaHCO_3$ для удаления пропионовой к-ты, сушат и перегоняют; получают бесцветное масло, т. кип. 186—188°/1,8 *мм*. Аналогично, но при выдержке 24 час, получают: моноацетат этилрезорцина, т. кип. 128—135°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,5260 и моноацетат гексаноилрезорцина, т. пл. 32,5—33,5°. И. Дорман

12211 П. Способ получения гексагидрофталимидов, замещенных у азота углеводородным остатком. Шукман (Verfahren zur Herstellung von Hexahydrophthalimiden, die am Stickstoffatom durch Kohlenwasserstoffreste substituiert sind. Schuckmann Gustav V.) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 946141, 26.07.56

Соответствующие фталимиды, замещенные при N углеводородным радикалом, гидрируют в присутствии Ni- или Co-содержащих катализаторов, а также смешанных катализаторов, содержащих эти металлы и окислы металлов III и VI групп периодической системы (напр., Cr и Al) при 120—200° (лучше 150—180°) и 20—200 *ати* (лучше 100—160 *ати*). В качестве исходных в-в можно брать N-алкил-, циклоалкил- или арилзамещ. фталимиды (напр., N-метил-, этил-, пропил-, изопропил-, *н*-бутил-, изобутил-, октадецил-, циклопентил-, циклогексил-, циклогептил-, фенилтолил-, ксилил- и нафтилфталимиды), так же как соответствующие бисфталимиды (напр., NN'-гексаметиленбисфталимид). Полученные продукты могут быть использованы как добавки к антидетонаторам для горючего, а также являются ценными промежуточными продуктами для органич. синтеза. 200 вес. ч. N-циклогексилфталимида гидрируют в присутствии 8 час. ч. катализатора ($Ni-Al_2O_3-Cr_2O_3$) при 165° и 150 *ати* в течение 3,5 час., получают N-циклогексилгексагидрофталимид, выход 91%, т. пл. 77° (из CH_3OH). 200 вес. ч. N-фенилфталимида гидрируют при 175° и 150 *ати* в присутствии 8 вес. ч. того же катализатора в течение 5,5 час, получают N-фенилгексагидрофталимид, выход 90%, т. пл. 131° (из CH_3OH). Г. Швехгеймер

12212 П. Способ получения изоцианатов. Вольтан (Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten. Wolthan Heinz) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 952086, 8.11.56

Первичные амины или их соли обрабатывают $COCl_2$ (I) при повышенной т-ре в присутствии р-рителей или разбавителей. Через обогреваемую вертикальную или наклонную реакционную башню (РБ) непрерывно пропускают реагирующие в-ва, а полученную смесь для завершения фосгенирования пропускают вместе с добавкой I через вторую, вертикальную РБ. Р-рители, улетучивающиеся из реакторов, конденсируют и снова вводят в зону р-ции. Через подогреватель ежечасно пропускают приготовленную при 0° смесь 73,5 *кг* толуилендиамина (I), содержащего 70% 2,4- и 30% 2,6-изомера, 160 *кг* I и 260 *кг* *о*-ClC_6H_4Cl. Смесь, подогретая до ~30°, поступает в нижнюю часть 1-й РБ, снабженной секционным обогревом и заполненной кольцами Рашига. В нижней части РБ смесь нагревают до ~120°, а в верхней до ~160°. Из 1-й РБ смесь с добавкой 30 *кг/час* газообразного I поступает в нижнюю часть 2-й РБ, нагретой до 175°. HCl, выделяющийся во время р-ции, а также избыточный I увлекают с собой 1200 *кг* *о*-ClC_6C_4Cl и небольшое кол-во диизоцианата. Эту смесь пропускают через холодильники и конденсат снова направляют в нижние части 1-й и 2-й РБ. Из верхней части 2-й РБ ежечасно выходит 305 *л* р-ра, содержащего 83 *кг* толуилендиизоцианата. После отдувки I азотом р-р перегоняют. Новый способ пригоден для технич. применения. Приведена технологич. схема. Б. Фабричный

12213 П. Способ получения ароматических сульфониевых соединений. Хан, Штро (Verfahren zur Herstellung von aromatischen Sulfoniumverbindungen. Hahn Willi, Stroh Rudolf) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 948332, 30.08.56

Соединения общей ф-лы (I) (R и R[1] — алкил или галоид; R″ — H или алкил) получают конденсацией соответствующих фенолов с $SOCl_2$ в присутствии $AlCl_3$. Могут быть использованы: 2,6-диэтил- (Ia), 2,6-диизопропил- (II), 2-метил-6-этил- (III), 2,6-дибутил- (IV), 2-этил-6-бутил- (V), 2,6-диметил-2-хлор-6-этил- (VI) и 2,6-дихлорфенолы, а также 2,6-диэтил-3-метилфенол

Во избежание смолообразования р-цию целесообразно проводить в р-рителях, которые инертны к $SOCl_2$ и $AlCl_3$ (напр., CS_2, $C_6H_5NO_2$, хлоруглеводороды — CCl_4, *о*-дизамещ. хлорбензолы). Р-цию лучше всего проводить при 0—20°; для завершения взаимодействия в конце р-ции некоторое время нагревают смесь при несколько повышенной т-ре (до 30°) до прекращения выделения HCl. I являются ценными промежуточными продуктами для синтеза красителей, вспомогательных

средств для текстильной пром-сти, средств борьбы с вредителями, фармацевтич. препаратов, в-в, применяющихся в резиновой пром-сти, добавок к жидким топливам и минер. маслам. К р-ру 150 *г* **Iа** в 400 *мл* CS_2 при охлаждении льдом постепенно прибавляют 89 *г* порошкообразного безводн. $AlCl_3$, при перемешивании и 10° (охлаждение) прибавляют 79,5 *г* $SOCl_2$ в течение 30 мин., перемешивают при 10° до прекращения выделения HCl (~1 час.), добавляют 1 *кг* льда и 50 *мл* конц. HCl, CS_2 отгоняют с паром, после охлаждения фильтруют, получают 135 *г* **I** (R = R' = C_2H_5; R'' = H), т. разл. 253—254° (из CH_3OH — эф.). Аналогично из 180 *г* **II**, 89 *г* $AlCl_3$ и 79,5 *г* $SOCl_2$ в 400 *мл* CS_2 (при 20°) получают 140 *г* **I**, (R = R' = *изо*-C_3H_7, R' = H), т. разл. 258—260° (из CH_3OH — эф.). Из 208 *г* **IV**, 89 *г* $AlCl_3$ и 79,5 *г* $SOCl_2$ в CS_2 (при 10°) получают 210 *г* неочищ. **I** (R = R' = *н*-C_4H_9, R'' = H), т. разл. (очищ.) 230—231°. Из 180 *г* **V**, 89 *г* $AlCl_3$ и 79,5 *г* $SOCl_2$ (при 10°) получают 190 *г* неочищ. **I** (R = C_2H_5, R' = *н*-C_4H_9, R'' = H); т. разл. (очищ.) 218—219°. Из 68 *г* **III**, 40 *г* $SOCl_2$ и 44,5 *г* $AlCl_3$ (при 20°) получают 75 *г* неочищ. **I** (R = CH_3, R' = C_2H_5, R'' = H), т. пл. (очищ.) 211° (разл.). Из 78,4 *г* **VI**, 40 *г* $SOCl_2$ и 44,5 *г* $AlCl_3$ (при 15°) получают 88 *г* неочищ. **I** (R = Cl, R' = C_2H_5, R'' = H), т. разл. 243—245° (из CH_3OH — эф.). Из 96 *г* 2,6-диизопропил-3-метилфенола, 40 *г* $SOCl_2$ и 44,5 *г* $AlCl_3$ получают **I** (R = R' = *изо*-C_3H_7, R'' = CH_3), т. разл. 264—265°. При использовании в качестве р-рителя *о*-$Cl_2C_6H_4$ или CCl_4 вместо CS_2 реакционную массу обрабатывают так же, как описано выше, и получают **I** с такими же выходами.
Г. Швехгеймер

12214 П. Полиядерные фенилсульфонамиды. Шенк (Polynuclear phenyl sulfonamides. Shenk Wilbur J., Jr) [Harshaw Chemical Co.]. Пат. США 2766284, 9.10.56

Соединения типа $(C_6H_5SO_2NHSO_2C_6H_4)_2O$ (**I**), $(C_6H_5SO_2NHSO_2C_6H_4)_2$ (**II**), $(C_6H_5SO_2NHSO_2C_6H_4)_2S$ (**III**), $(C_6H_5SO_2NHSO_2C_6H_4)_2CH_2$ (**IV**), их дихлор-, дибром-, диметил-, диэтил-, дипропил-, дибутил-, диметоксипроизводные и их соли могут быть использованы в качестве добавок к гальванич. ваннам для придания блеска электролитич. покрытиям, напр., совместно с $(H_2NC_6H_4)_3CH$ в случае **никелировки. 24 моля** NaCl прибавляют к 120 молям HSO_3Cl в течение 2 час. (вспенивание), при перемешивании и 10—15° прибавляют 12 молей $(C_6H_5)_2O$ в течение 8 час., перемешивают 12 час. при ~20°, после чего выливают в смесь 28 *кг* измельченного льда и 8 *л* воды, перемешивают 30 мин. при 5°, получают $(ClO_2SC_6H_4)_2O$. 15,7 моля неочищ. $(ClO_2SC_6H_4)_2O$ прибавляют в течение 3 час. при 75—80° к 35 молям $C_6H_5SO_2NH_2$ в р-ре 35 молей NaOH в 24 *кг* воды, поддерживая pH 9—10 добавлением NaOH, перемешивают 2 часа, добавляют 100 *л* воды и льда, добавляют HCl (к-ту) до pH 2,5, фильтруют при 20° и при 60—70° по каплям добавляют 11,8 *л* конц. HCl в течение 45 мин., получают **I**, выход 41,3%, т. пл. 219—221,5°. Дифенил сульфохлорируют аналогично и полученный $(ClO_2SC_6H_4)_2$ (5,7 моля) добавляют к р-ру 1,1 моля $C_6H_5SO_2NH_2$ в 13,1 моля NaOH в 7680 *мл* воды, добавляется одновременно 11,4 моля NaOH (в виде 40%-ного р-ра) в течение 105 мин. при перемешивании, 75—80° и pH 10, перемешивают 2 час. при 75—80°, разбавляют до 34 *л* водой и льдом с одновременным охлаждением до 20°, добавляют 370 *мл* 20%-ной HCl, фильтруют, к фильтрату прибавляют 3,67 *л* 37%-ной HCl при 60—70° в течение 20 мин., получают **II**, выход 72,2%, т. пл. 244—247°. К р-ру 0,2 моля $C_6H_5SO_2NH_2$ и 0,2 моля NaOH в 150 *мл* воды при 35—45° в течение 30 мин. прибавляют 0,05 моля $(ClO_2SC_6H_4)_2S$ (получен сульфохлорированием дифенилсульфида), удерживая pH 10, перемешивают 1 час, разбавляют до 350 *мл* и охлаждают до 20°, прибавляя воду и лед, прибавляют разб. HCl до pH 2,5, фильтруют, к фильтрату прибавляют конц. HCl до 5%, осадок растворяют в 500 *мл* воды, р-р нейтрализуют разб. KOH, нагревают до 100°, добавляют HCl, охлаждают до 10°, получают K-соль **III**, выход 34,2%. 0,5 моля $(C_6H_5)_2CH_2$ постепенно прибавляют к 3 молям HSO_3Cl при перемешивании и 30° (охлаждение), перемешивают 2,5 час. при 25°, выливают в 1,5 *л* воды и измельченного льда, осадок промывают водой, растворяют в C_6H_6, осаждают петр. эфиром, получают $(ClSO_2C_6H_4)_2CH_2$ (т. пл. 109—120°), который прибавляют в течение 30 мин. при 50—55° к р-ру 0,31 моля $C_6H_5SO_2NH_2$ в 250 *мл* воды, перемешивают 30 мин. при 50—55°, кипятят 1 час, обрабатывают как в случае **I** или **II**, получают **IV**, т. пл. 171—177°. Аналогично при использовании в р-циях хлор-, бром-, или алкилпроизводных $C_6H_5SO_2NH_2$ (вместо $C_6H_5SO_2NH_2$), получают галоид- или алкилзамещ. **I, II, III** или **IV**. Г. Ш.

12215 П. Способ получения аминооксифенилизотиомочевины. Урбшат (Verfahren zur Herstellung von Aminoxyphenylisothioharnstoff. Urbschat Ewald) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 955055, 27.12.56

Нитрозофенол вводят в р-цию с тиомочевиной в мол. соотношении 1 : 3 в присутствии к-т (лучше минер.). 690 *г* тиомочевины растворяют в смеси 3,6 *л* воды и 900 *мл* конц. HCl и охлаждают до ~15°. При перемешивании и охлаждении вносят 370 *г* нитрозофенола и через ~15 мин. темный р-р обрабатывают животным углем и фильтруют. Фильтрат выливают в 3 *л* охлажд. конц. HCl, через 1 час. стояния на льду отфильтровывают осадок и промывают его небольшим кол-вом охлажд. 10%-ной HCl. Получают 320 *г* дихлоргидрата S-(4-амино-1-окси-фенил-2)-изотиомочевины (**I**), который темнеет при 270°, но не плавится при 300°. Из фильтрата получают дополнительное кол-во **I**, загрязненного дихлоргидратом формамидиндисульфида, $[H_2NC(=NH)S]_2$. Действием $(NH_4)_2SO_4$ на водн. р-р хлоргидрата **I** получают сульфат **I**, темнеющий при 260°, но не плавящийся при 300°. При длительном стоянии р-ра хлоргидрата **I**, нейтрализованного NaOH, выпадает основание **I**, т. пл. 255° (разл.). **I**, ее соли или производные можно применять в фотографии, резиновой пром-сти, для борьбы с вредителями, а также как полупродукт для дальнейших синтезов. Б. Фабричный

12216 П. Способ получения полупродуктов (Verfahren zur Herstellung eines Zwischenproduktes.) [Ciba A.-G.]. Швейц. пат. 300255, 300256, 16.09.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 27, 6399 (нем.)]

Алкиламиды 4-нитро-2-амино-1-оксибензол-6-сульфокислот являются полупродуктами для красителей 2,4-динитро-1-хлорбензол-6-сульфохлорид (**I**) получают нагреванием Na-соли 2,4-динитро-1-хлорбензол-6-сульфокислоты (**II**, к-та) с $HClSO_3$ при 150—155°, т-ра плавления продукта 104—106°. Метиламид **II** получают из **I** и CH_3NH_2. Метиламид 2,4-динитро-1-оксибензол-6-сульфокислоты (**III**) получают при кипячении ме-

тиламида II с $Ca(OH)_2$ и водой. Метиламид 4-нитро-2-амино-1-оксибензол-6-сульфокислоты получают, обрабатывая III NaSH в р-ре NaOH при 60°. Аналогично получены: изопропиламид II; изопропиламид 2,4-динитро-1-оксибензол-6-сульфокислоты; изопропиламид 4-нитро-2-амино-1-оксибензол-6-сульфокислоты.

В. Красева

12217 П. Способ получения 3,3′-динитро-4,4′-бисалкиламинодифенилметанов. Зюс, Шефер, Грундкёттер (Verfahren zur Herstellung von 3,3′-Dinitro-4,4′-bis-alkylaminodiphenylmethanen. Süs Oskar, Schäfer Werner, Grundkötter Manfred) [Kalle & Co. A.-G.]. Пат. ФРГ 948977, 13.09.56

3,3′-Динитро-4,4′-бисалкиламинодифенилметаны или их замещ. в положениях 2,2′, 5,5′, 6,6′ на алкил, галоид, алкокси-или *трет*-аминогруппу получают конденсацией 1-алкиламино-2-нитробензолов, или их соответствующих производных незамещ. в 4-положении с CH_2O в присутствии кислых агентов в диметилформамиде (I). В качестве кислых конденсирующих агентов применяют разб. минер. к-ты (особенно HCl (к-та)), с добавками $ZnCl_2$. Особенно хорошо протекает р-ция для таких 1-алкиламино-2-нитробензолов, которые имеют в пара-положении к —NO_2-группе заместитель первого рода (особенно диалкиламиногруппу). Получаемые соединения являются ценными промежуточными в-вами в химии красителей. К нагретому на водяной бане р-ру 9 вес. ч. 1-метил-3-диметиламино-4-нитробензола в 18 объемн. ч. I прибавляют 3 вес. ч параформа (II) и 15 объемн. ч. HCl (*d* 1,15), смесь нагревают при перемешивании 4 часа, добавляют 30 объемн. ч. воды и 25 объемн. ч. 28%-ного NH_3, фильтруют, осадок на фильтре размешивают с эфиром, получают 2,2′-диметил-4,4′-бисдиметиламино-5,5′-динитродифенилметан, выход 88%, т. пл. 174—175° (из лед. CH_3COOH). Из 10,5 вес. ч. 1,3-бисдиметиламино-4-нитробензола, 21 объемн. ч. I, 2 вес. ч. $ZnCl_2$, 3 вес. ч. II и 20 объемн. ч. 30%-ной H_2SO_4, получают 2,2′,4,4′-тетра-(диметиламино-5,5′-динитродифенилметан, выход 91%, т. пл. 208—209° (из лед. CH_3COOH). Подобными методами получены 2,2′-диметокси-4,4′-бис-диметиламино-5,5′-динитродифенилметан, выход 76%, т. пл. 178° (из лед. CH_3COOH); 2,2′-дихлор-4,4′-бисдиметиламино-5,5′-динитродифенилметан, выход 62%, т. пл. 162—163° (из лед. CH_3COOH или сп.); 2,2′-диметил-4,4′-бисметиламино-5,5′-динитродифенилметан, выход 95%, т. пл. 264—265° (из I); 2,2′-диметил-4,4′-бисэтиламино-5,5′-динитродифенилметан, выход 98%, т. пл. 189—190° (из лед. CH_3COOH); 2,2′-диметил-4,4′-биспропиламино-5,5′-динитродифенилметан, выход 72%, т. пл. 183° (из лед. CH_3COOH). Из 8,3 вес. ч. 1-диметиламино-2-нитробензола (III), 2 вес. ч. $ZnCl_2$, 3 вес. ч. II в 16,6 вес. ч. I и 10 объемн. ч. HCl (*d* 1,15) (5 час. при 100°) с добавлением 50 объемн. ч. HCl (к-ты), последующей нейтр-цией NH_3, отгонкой с паром непрореагировавшего III получают 3,3′-динитро-4,4′-бисдиметиламинодифенилметан, выход 54%, т. пл. 123° (из сп.).

Г. Ш.

12218 П. Способ и аппаратура для получения продуктов конденсации окисей алкиленов (Procédé et appareil pour la préparation de produits de condensation d'oxydes d'alcoylènes) [Ciba (Soc. An.)]. Франц. пат. 1109413, 27.01.56

Органические или неорганич. в-ва, содержащие по крайней мере 1 подвижный атом H, в жидком распыленном состоянии вводят в р-цию с парами окиси алкилена, поступающими из испарителя, в присутствии катализатора, напр. металлич. Na, в циркуляционном реакторе. Перед началом работы воздух вытесняют N_2. В реакторе расплавляют 200 ч. октилфенола (I) и нагревают до 150°. Добавляют 0,4 ч. Na. При помощи циркуляционного насоса, забирающего расплавленный I, из нижней части реактора распыляют в верхней его части. Из мерника, установленного на весах, давлением N_2 жидкую окись этилена (II) передают в испаритель, откуда пары II поступают в реактор, где смешиваются с распыленным I при 165°. За 8 час. в р-цию вводят 350 ч. II. При 185—190° поглощение II увеличивается до 60—70 ч за 1 час. В указанном реакторе нагревают при 150° 175 ч. касторового масла и добавляют 1 ч. Na. В течение 9 час. поглощается 325 ч. II, при 190—195° — 50—55 ч. II в 1 час. В реакторе нагревают до 70° 60 ч. водн. 30,5%-ного $NaHSO_3$ и включают циркуляцию с N_2, затем медленно начинают подавать II. Сначала, при низкой конц-ии II из ловушек выходит смесь II и N_2, с повышением конц-ии II начинается экзотермич. р-ция. Т-ру 70° поддерживают охлаждением. Наибольшая абсорбция II — 0,1 ч. в 1 мин. После поглощения 7,8 ч. II прекращают его подачу и охлаждают в токе N_2. Предложенный способ конденсации удобен для регулирования т-ры процесса и обеспечивает его безопасность. Продукты конденсации можно применять, напр., в качестве вспомогательных в-в в текстильной пром-сти и моющих средств. Приведена схема процесса.

В. Красева

12219 П. Способ получения моно- или полиокси-, а также аминоокси-бензолкарбоновых кислот. Карльстен (Sätt vid framställning av monooxibensolkarbonsyror, som kunna vara substituerade i bensolkärnan med en aminogrupp eller ytterligare en eller flera oxigrupper. Carlsten S.) [AB Ferrosan]. Шведск. пат. 156104, 18.09.56

Указанные к-ты получают р-цией CO_2 с фенолами, которые могут иметь заместителями NH_2-группу, одну или несколько OH-групп, в присутствии гидроокиси, бикарбоната, или карбоната щел. металла. Смесь может быть смочена органич. р-рителем, напр. многоатомным спиртом. Способ характеризуется тем, что указанную смесь распределяют на сетчатом днище, через которое пропускают CO_2. Отверстия в днище должны быть достаточно малы для того, чтобы масса не проваливалась ни до, ни после р-ции. Гомог. смесь 43,6 *кг* тонкоизмельченного гидрохинона, 120 *кг* K_2CO_3 и 16 *кг* этиленгликоля распределяют и помещают в аппарат, через который пропускают CO_2 4 часа при 230°. Реакционную массу смешивают с 300 *л* воды, р-р подкисляют H_2SO_4 для удаления дикарбоновых к-т, фильтруют горячей, фильтрат нейтрализуют и экстрагируют этилацетатом, а затем подкисляют и вновь экстрагируют этилацетатом. Упариванием экстракта получают 2,5-диоксибензойную к-ту с выходом 95% (теор.). Аналогично из флороглюцина получают 2,4,6-триоксибензойную к-ту, выход 90%, и из *м*-аминофенола — *п*-аминосалициловую к-ту, выход 95%.

Б. Фабричный

12220 П. Способ получения дигидродифурана. Хопф, Леман (Verfahren zur Herstellung von Dihydrodifuran. Hopff Heinrich, Lehmann Alexander) [Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler]. Пат. ФРГ 952092, 8.11.56

Дигидродифуран (I) получают, отщепляя при повышенной т-ре (300—600°) воду от диангидросорбита (II) или эфиров II с низшими алифатич. карбоновыми к-тами. Р-цию можно проводить в присутствии дегидратирующих катализаторов, напр., Al_2O_3, желательно без доступа O_2, напр., в среде инертного газа (азота). В вертикальную трубку из стекла пирекс (длина 1 *м*, диам. 3 *мм*) помещают 200 *мл* зерненого Al_2O_3 и 200 *мл* колец Рашига, трубку нагревают до 400° и пропускают ток N_2. В верхнюю часть трубки прибавляют по каплям расплавленный II со скоростью 30 *г/час*. Вытекающую жидкость смешивают с водой, затем экстрагируют эфиром I; в водн. фазе остается непрореагировавший II. Эфирный слой сушат и перегоняют, I ки-

пит при 170°. Выход I 50%, считая на вошедший в р-цию II. Нагревают II с небольшим избытком $(CH_3CO)_2O$ в течение 2 час., избыток $(CH_3CO)_2O$ отгоняют, затем перегоняют в вакууме диацетат II, выход 100%, т. пл. 57°. Диацетат II пропускают при 500° через трубку с керамич. насадкой. Выход I ~50%, считая на вошедший в р-цию диацетат II. Полученный I можно применять как полупродукт.

Б. Фабричный

12221 П. **Полиметилениминоалканолы. Блик** (Polymethyleneiminoalkanols. Blicke Frederick F.) [Regents of the University of Michigan]. Пат. США 2748113, 29.05.56

Соединения общей ф-лы $\overline{C_n H_{2n-m} (R'_m)N}R$ (I) (где $n = 6$—8, $m = 0$—2, R — оксиалкил, R′ — низший алкил) получают р-цией галоидгидринов, с полиметиленимином в присутствии или без инертного р-рителя, желательно, в присутствии в-в, связывающих к-ты (избыток амина, гидроокись или соль щел. металла), при 30—120°. I представляют собой подвижные жидкости, хорошо растворимые в органич. р-рителях, плохо — в воде, легко образуют соли с к-тами (кристаллич. в-ва, растворимые в воде), применяются как ингибиторы полимеризации и агенты для обрыва цепей. 77,5 *г* гексаметиленимина нагревают на паровой бане и при 100° в течение 1,5 часа добавляют 63 *г* $HOCH_2CH_2Cl$, нагревают на паровой бане ~12 час., после чего охлаждают, добавляют 35 *г* NaOH и 60 *мл* H_2O, экстрагируют бензолом, сушат K_2CO_3, C_6H_6 отгоняют в вакууме и после перегонки получают 71 *г* (63,6%) N-(β-оксиэтил)-гексаметиленимина, т. кип. 114°/23 *мм*, $n^{26}D$ 1,481. Аналогично получают следующие N-замещенные гексаметиленимины: N-(β-оксиэтил)-4-метил, т. кип. 102—103°/10 *мм*; N-(β-оксиэтил)-2-метил-, т. кип. 123°/32 *мм*; N-(γ-оксипропил)-2-метил-, т. кип. 134—135°/16 *мм*; N-(β-оксиэтил)-2-изопропил-5-метил-, т. кип. 85—87°/2 *мм*; N-(β-метил-β-оксиэтил)-, т. кип. 97—100°/11 *мм*, $n^{20}D$ 1,4680, т-ра плавления хлоргидрата 131—132° [из $(CH_3)_2CHOH$ и эф.); N-(γ-оксипропил)-, т. кип. 112—114°/9 *мм*, $n^{20}D$ 1,4825, хлоргидрат, т. пл. 153—154° [из $(CH_3)_2CHOH$ и эф.); N-(β-метил-β-оксиэтил)-2-метил-, т. кип. 96—98°/7 *мм*, $n^{20}D$ 1,4670, йодметилат, т. пл. 180—181° (из $CH_3COC_2H_5$); N-(β-метил-β оксиэтил-4-метил-, т. кип. 101—104°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,4643, хлоргидрат, т. пл. 105—106° [из $(CH_3)_2CHOH$ и эф.); N-(γ-оксипропил)-4-метил-, т. кип. 123—127°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,4780, хлоргидрат, т. пл. 115—116° [из $(CH_3)_2CHOH$ и эф.]. Замещ. гептаметиленимины: N-(β-метил-β-оксиэтил)-, т. кип. 109—112°/11 *мм*, $n^{20}D$ 1,4743, хлоргидрат, т. пл. 110—111° [из смеси сп.-эф.); N-(γ-оксипропил)-, т. кип. 121—124°/9 *мм*, $n^{20}D$ 1,4847, хлоргидрат, т. пл. 102—103° [из $(CH_3)_2CO$ и эф.]; N-(β-оксиэтил)-, т. кип. 109—112°/14 *мм*, $n^{20}D$ 1,4829, хлоргидрат, т. пл. 76—77° (из сп. и эф.); применяя Na_2CO_3 и в качестве р-рителя смесь C_6H_6 и CH_3OH, при кипячении в течение 12 час. получают следующие замещ. октаметиленимины: N-(β-метил-β-оксиэтил)-, т. кип. 127—129°/15 *мм*, $n^{20}D$ 1,4800, т. пл. пикрата 137—138° [из $CH_3COC_2H_5$ и эф.]; N-(γ-оксипропил)-, т. кип. 144—148°/15 *мм*, $n^{20}D$ 1,4880, т-ра плавления пикрата 88—89° (из $CH_3COC_2H_5$ и эф.); N-(β-оксиэтил)-, т. кип. 112—116°/9 *мм*, хлоргидрат, т. пл. 83—84° (из $CH_3COC_2H_5$). Исходные полиметиленимины получают восстановлением $LiAlH_4$ соответствующих лактамов в эфире с выходами 75—85%. 4-метилгексаметиленимин, т. кип. 155—156°/745 *мм*, 2-метилгексаметиленимины, т. кип. 148—150°, 2-изопропил-5-метилгексаметиленимин, т. кип. 83,5—84,5°/15 *мм*.

И. Дорман

12222 П. **Способ получения новых соединений ряда пиримидина. Жакоб** (Förfarande för framställning av nya pyrimidinföreningar. Jacob R. M.) [Soc. des Usines Chimiques Rhone-Poulenc]. Шведск. пат. 153331, 7.02.56; Датск. пат. 81102, 17.09.56

Гуанидин (I) конденсируют с *п*-$ClC_6H_4CH(COOC_2H_5)$-COC_2H_5 (II) в среде 15—40%-ного (лучше ~20%-ного) олеума. 10,8 *г* кристаллич. сульфата I, содержащего 0,5 моля кристаллизационной воды, постепенно вносят в 43 *мл* 20%-ного олеума, охлажд. до 0°. К полученному р-ру при охлаждении добавляют 24 *г* II. Массе дают нагреться до т-ры ~20° и нагревают 1 час при 80°. Полученный темный р-р выливают на лед, выпавший продукт экстрагируют смесью 200 *мл* воды с 30 *мл* р-ра NaOH (36° Bé). Неочищ. 2-амино-4-окси-5-(4′-хлорфенил)-6-этилпиримидин (III), т. пл. 210°, выпадает при подкислении р-ра CH_3COOH. Перекристаллизацией из спирта получают чистый III, т. пл. 250°. Исходный II (т. кип. 126—130°/0,15 *мм*) получают гидролизом этилиминоэфира 2-(4′-хлорфенил)-3-пентаноновой к-ты, который готовят из нитрила (т. пл. 52°), синтезируемого конденсацией этилпропионата с 4-хлорбензилцианидом (т. кип. 138—139°/14 *мм*). 55 *г* сухого карбоната I понемногу растворяют в 197 *мл* 20%-ного олеума при т-ре ~0°. В полученный р-р при перемешивании постепенно вводят 78,7 *г* II, поддерживая т-ру около —10°. После удаления охлаждающей бани т-ра самопроизвольно поднимается до ~50°. Эту т-ру поддерживают 2 часа. Полученный р-р вносят при перемешивании в р-р 54 *г* Na_2CO_3 в 3,7 *л* воды и 1,7 *кг* измельченного льда. Осадок отфильтровывают, промывают водой, суспендируют в 225 *мл* CH_3OH и нейтрализуют 5 *мл* NH_3 (22° Bé). Продукт фильтруют, промывают CH_3OH и сушат при 100°. Получают 53 *г* III (т. пл. 234°). III является промежуточным в-вом, напр. для синтеза 2,4-диамино-5,(4′-хлорфенил)-6-этилпиримидина.

Б. Ф.

12223 П. **Способ получения гетероциклических эфиров. Зеринг, Конц** (Verfahren zur Herstellung heterocyclischer Ester. Sehring Richard, Konz Wilhelm) [C. H. Boehringer Sohn]. Пат. ФРГ 949057, 13.09.56

При р-ции галоидоангидридов к-т с О-алкильными эфирами лактимов (внутренних иминоэфиров) образуются сложные О-эфиры этих же лактимов: $\overline{R''N{=}C}OR' + R'X \rightarrow \overline{R''N{=}C}OR' + RX$ (R — алкил 1—3 атомов С, R″ — алкилен, R′ — ацил). Применяют О-алкиловые эфиры капролактама, изотропинона и пирролидона. В качестве второй компоненты р-ции берут галоидангидриды карбоновых к-т (алифатич., ароматич., аралифатич. и гетероциклич.), а также галоидангидриды угольной, карбаминовой, N-замещ. карбаминовых, диалкиловых эфиров фосфорной и тиофосфорной, моно- или дизамещ. фосфиновых, серной, сернистой, сульфоновых и сульфиновых к-т. Р-цию проводят как в присутствии безводн. р-рителей (напр., C_6H_6, $C_6H_5CH_3$), так и без них. Т-ру р-ции можно варьировать в пределах 20—130°. Образующиеся сложные О-эфиры лактимов могут быть использованы как фармацевтич. препараты, средства борьбы с вредителями, мягчители и вспомогательные в-ва в текстильной пром-сти. К 38,1 *г* О-метилового эфира капролактима (I) постепенно прибавляют 23,4 *г* CH_3COCl, нагревают при 90° 1,5 час., а затем 0,5 час. в вакууме, получают О-ацетил-II (II — капролактим), выход 90% т. кип. 128°/0.2 *мм* К 42 *г* I при 100° прибавляют в течение 1 часа 46 *г* C_6H_5COCl, после окончания выделения CH_3Cl нагревают смесь 0,5 час. в вакууме, добавляют петр. эфир. Выпадает О-бензоил-II, выход 90%, т. пл. 73°; тот же самый эфир получают при использовании О-этилового эфира II (III) вместо I. Прибавляют 27,4 *г* 2,4,5-$Cl_3C_6H_2OCH_2COCl$ к 12,7 *г* I нагревают 0,5 час. при 80°, а затем 0,5 час. в вакууме, получают О-2,4,5-трихлорфеноксиацетил-II, выход 95%; бесцветное неперегоняющееся масло. Смесь 25,4 *г*

I и 46 *г* $(CH_3O)_3C_6H_2COCl$ нагревают 2 часа при 60° и 0,5 час. в вакууме, растирают в эфире, получают O-триметоксибензоил-II, выход 90%, т. пл. 102° (из сп.). Нагревают смесь 25,4 *г* I и 21,7 *г* C_2H_5OCOCl 1 час при 75°, а затем 0,5 час. при 75° в вакууме, получают O-карбэтокси-II, выход 90%; бесцветное, неперегоняющееся масло. Нагревают смесь 25,4 *г* I и 26,7 *г* $(C_2H_5)_2NCOCl$ 2 часа при 120°, обрабатывают как описано выше, получают O-эфир II и $(C_2H_5)_2NCOOH$, выход 94%; бесцветное, неперегоняющееся масло. К 38,1 *г* I постепенно прибавляют 32,5 *г* CH_3SO_2Cl, нагревают 1 час при 100°, обрабатывают как обычно, получают O-эфир II и CH_3SO_2OH, выход 85%; желто-коричневое, неперегоняющееся масло. К 25,4 *г* I, нагретым до 100°, постепенно прибавляют р-р 42,2 *г* *n*-$ClC_6H_4SO_2Cl$ в 100 *мл* $C_6H_5CH_3$, смесь кипятят 1 час, $C_6H_5CH_3$ отгоняют в вакууме, получают O-эфир II и *n*-$ClC_6H_4SO_3H$, выход 80%; коричневое, неперегоняющееся масло, этот же эфир получают, используя III вместо I. К 130 *г* I прибавляют при перемешивании и 90° 172 *г* $(C_2H_5O)_2POCl$ в течение 0,5 час., нагревают 1 час при 90—95° и при 90° в вакууме получают O-эфир II и $(C_2H_5O)_2P(O)OH$ (IV), выход 95%; светло-желтое, неперегоняющееся масло. К 130 *г* I, нагретым до 100°, постепенно прибавляют 200 *г* $(C_6H_5)(C_2H_5O)POCl$, нагревают 0,5 час. при 100°, обрабатывают как в предыдущем опыте, получают O-эфир II и $(C_6H_5)(C_2H_5O)P(O)OH$, выход 93%; вязкое, светло-желтое масло. Р-цию между 30 *г* I и 40 *г* (*изо*-$C_3H_7O)_2P(SCl)$ проводят как при получении IV (нагревание при 130°), получают O-эфир II и (*изо*-$C_3H_7O)_2P(S)OH$, выход 95%; бесцветное, неперегоняющееся масло. Смесь 13,9 *г* O-метилового эфира изотропинона (V) и 18,8 *г* $(C_2H_5O)_2P(S)Cl$ нагревают 1 час при 105° и перемешивании, обрабатывают как при получении IV, получают O-эфир изотропинона и $(C_2H_5O)_2P(S)OH$, выход 97%; светло-желтое, неперегоняющееся масло. Аналогично получают O-эфир V и $(C_2H_5O)_2P(O)OH$. Р-р 25 *г* O-метилового эфира пирролидона и 43 *г* $(C_2H_5O)_2P(O)Cl$ в 150 *мл* C_6H_6 кипятят 2 часа, удаляют C_6H_6, получают O-эфир пирролидона и $(C_2H_5O)_2P(OH)OH$, выход 97%; светло-желтое, неперегоняющееся масло.

Г. Швехгеймер

См. также: Метан, сульфохлорирование 11181. Высшие алифатич. спирты, синтез 11190. Пентаэритрит, эфиры 11373. Ацетали, синтез 11193. Гуанидин, нитрование 11180. Мочевина, комплексы с органич. соединениями 11187. Циклогексиламин 11220. Капролактам 11217. Ароматич. углеводороды, выделение 12534. Ароматич. соединения, нитрование 11258. 4-этилпиридин, синтез 11324. Кремнийорганические соединения 11360—11370

ПРОМЫШЛЕННЫЙ СИНТЕЗ КРАСИТЕЛЕЙ

Редактор *Н. А. Медзыховская*

12224. Исследование производных флуорена. III. Дисперсные азокрасители для синтетических волокон — производные флуорена. Часть I. Хаяси, Исикава (フルオレン誘導體の研究. 第3報. フルオレンから合成纎維用分散性アゾ染料の合成について. その1. 林茂助, 石川延男), 有機合成化學協會誌, Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem. Japan, 1954, 12, № 6, 213—221 (японск.)

Сочетанием диазотированного 2-аминофлуорена (I) с различными аминосоединениями бензольного или нафталинового ряда получено 10 дисперсных азокрасителей. Исследованы их физ.-хим. и колористич. свойства. Введение алкильного или оксиалкильного остатка в аминогруппу азосоставляющей вызывает батохромное действие. При нагревании этих азокрасителей с $(CH_3CO)_2O$ происходит ацетилирование их амино-, имино- или оксигруппы; введение ацетильной группы вызывает гипсохромное действие (в особенности, ацетилирование аминогруппы). Суспензию 20 *г* I (т. пл. 125—126°) в 28 *мл* HCl уд. в. 1,18 и 200 *мл* воды диазотируют при 30° 40 *мл* 20%-ного р-ра $NaNO_2$, перемешивают 15 мин. при ~40°, охлаждают, отфильтровывают, промывают водой и при 20° сушат 27 *г* хлористого флуорен-2-диазония + $2H_2O$ (II), выход 93%. 11 *г* II растворяют при 20° в 400 *мл* воды, отфильтровывают нерастворимый осадок, прибавляют в течение 1 часа при 20° р-р 8,4 *г* $C_6H_5NHCH_2SO_3Na$ в 50 *мл* воды (полученный из анилина, 38%-ного формалина и 40%-ного р-ра $NaHSO_3$), перемешивают 30 мин., приливают в течение 3 час. р-р 5,5 *г* кристаллич. Na-ацетата в 20 *мл* воды, перемешивают 1 час и оставляют стоять ~20 час. при 20°; по окончании сочетания осадок отфильтровывают, промывают водой и вносят в 250 *мл* 4%-ного р-ра NaOH и гидролизуют при нагревании 1 час до 85° и 30 мин. при 85°, получают 10 *г* 2-(*n*-аминофенилазо)-флуорена (III), выход 88%, желтый. т. пл. 205—206° (из сп.), $\lambda_{макс}$ (в сп.) 406 *мμ* (ε 34900). Кипячением 0,3 *г* III с 5 *мл* $(CH_3CO)_2O$ в течение 3 мин. получают 0,2 *г* 2-(*n*-ацетаминофенилазо)-флуорена (IIIа), бледно-желтые иглы, т. пл. 230—231° (из толуола), $\lambda_{макс}$ (в сп.) 375 *мμ* (ε 25100). 5,5 *г* N-(β-оксиэтил)-анилина (т. кип. 149—150°/13 *мм*) растворяют в 15 *мл* спирта, приливают в течение 1 часа при 20° р-р 11 *г* II, размешивают 30 мин., в течение 2 час. приливают р-р 5,5 *г* Na-ацетата в 20 *мл* воды, размешивают 2 часа и оставляют ~20 час. стоять, отфильтровывают и промывают водой 12,5 *г* 2-[*n*-(β-оксиэтиламино)-фенилазо]-флуорена (IV), выход 95%, иглы, т. пл. 183—184° (из толуола), $\lambda_{макс}$ (в сп.) 417 *мμ* (ε 39000); 2-[*n*-(ацетил-β-ацетоксиэтиламинофенилазо]-флуорен (IVа), т. пл. 130—130,5° (из сп.). $\lambda_{макс}$ (в сп.) 369 *мμ* (ε 26500). Аналогично получены следующие производные 2-арилазофлуорена (указаны шифр красителя, арильный остаток, выход в %, т-ра плавления в °С, р ритель для кристаллизации, положение максимума поглощения спирт. р-ра красителя в *мμ* и величина экстинкции): V, *n*-*бис*-(β-оксиэтил)-аминофенил, 87, 200—201, сп., 427, 39300; Vа, *n*-*бис*-(β-ацетоксиэтил)-аминофенил, —, 137—138, бзл., 418, 26000; VI, *n*-[N-этил-N-(β-окси-этил)-амино]-фенил, 97, 194—195, сп., 430, 39200; VIа, *n*-[N-этил-N-(β-ацетоксиэтил)-амино]-фенил, —, 130—131, сп., 423, 30900; VII, *n*-диметиламинофенил, 91, 228—229, толуол, 421, 38100; VIII, *n*-диэтиламинофенил, 85, 198—198,5, толуол, 431, 39200; IX, 2-метил-4-(β-оксиэтиламино)-фенил, 94, 173—174, сп., 422, 38000; IXа, 2-метил-4-[N-ацетил-N-(β-ацетоксиэтил)-амино]-фенил, —, 96—98, сп., 372, 22100; X, 2-метил-4-[N-метил-N-(β-оксиэтил)-амино]-фенил, 97, 183—183,5, толуол, 434, 39600; Xа, 2-метил-4-[N-метил-N-(β-ацетоксиэтил)-амино]-фенил, —, 103—104, сп., 427, 39300; XI, 4-аминонафтилазо-1, 92, 168—169, толуол, 475, 30700; XIа, 4-ацетиламинонафтилазо-1, —, 263—263,5, 403, 25600; XIб, 4-диацетиламинонафтилазо-1 [1 *г* XI кипятят 1 час в 50 *мл* $(CH_3CO)_2O$], —, 229—230, бзл., 395, 22700; XII, 2-аминонафтилазо-1, 97, 206,5—207, бзл., 474 и 352, 24200 и 14500, соответственно; XIIа, 2-ацетаминонафтилазо-1, —, 206—206,5, бзл., 438 и 339, 115000 и 10800. Приведены кривые поглощения света III—XII, IIIа—XIIа и XIб в спирте в области длин волн 320—600 *мμ*. III—VI и IX—XI окрашивают волокна ацетатного шелка, амилана и винилона. Красящая способность красителя понижается при введении ацетильного остатка. Приведены данные о прочностях красителей к свету, стирке, к-там и щелочам. Лучшими прочностями обладает Xа: к свету 7, к УФ свету 5, к умеренной стирке 5, к жесткой стирке 4, к H_2SO_4 1, к CH_3COOH 5 и к щелочам 5.

С. Петров

12225. **Синтезы поверхностноактивных красителей и их свойства. I, II. Йода** (界面活性染料の合成とその性質第1～2報. 依田修), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 6, 896—901 (японск.)

I. Для получения красителей, обладающих поверхностно активными свойствами, синтезированы следующие моноазокрасители: сульфаниловая к-та → нонилфенол (I), нафтионовая к-та → 1 дециланилин (II) → к-та Шеффера (III), II → Р-кислота, додециланилин (IV) → III, IV → Р-кислота, IV → Г-кислота, IV → Аш-кислота, IV → 1-нафтиламин-3,6,8-трисульфокислота, анилин → Г-кислота и толуидин → Г-кислота, и определены их растворимости в воде.

II. Приведены кривые спектров поглощения синтезированных красителей в области ~ 350 — 650 *mμ*, величины поверхностного натяжения и электропроводности р-ров красителей, красящая сила по отношению к волокнам шелка, хлопка, найлона, ацетилцеллюлозы, вискозы и др., а также водоотталкивающие свойства окрашенных волокон. С. Петрова.

12226. **Замечания по производству красителя прямого черного. Курдов И., Илинов П., Антонов Л.** (Бележки по производството на багрилото директна черна. Курдов Илия, Илинов Петър, Антонов Любомир). Тежка промишленост, 1956, 5, № 8, 34—38 (болг.)

Краситель прямой черный, в основном, состоит из трисазокрасителя *м*-фенилендиамин → бензидин (кисл.)→ 1-амино-8-нафтол-3,6-дисульфокислота → (щел.) анилин с примесью по крайней мере 5 других побочных азокрасителей. Для улучшения его качества и получения с возможно меньшим содержанием побочных азокрасителей рекомендуется применение возможно более чистых исходных продуктов и тщательное соблюдение условий 1-го, 2-го и 3-го азосочетания. В. Уфимцев

12227. **Эфиры лейкосоединений кубовых красителей. Лутрингхаус** (Leucoesters of vat dyestuffs. Luttringhaus Hans), Amer. Dyestuff Reporter, 1957, 46, № 8, 283—288 (англ.)

Торговые марки и строение сернокислых эфиров лейкосоединений кубовых красителей (ЭЛ). Основные свойства ЭЛ: устойчивость при хранении, растворимость, сродство к волокнам, чувствительность к свету, легкость регенерации исходного кубового красителя и проявления на волокне. Применение ЭЛ и способы крашения и печати: нитритный способ, джигерное крашение, крашение в барках, крашение в светлые и интенсивные тона, в паковках, крашение шерсти, однотонное крашение смешанных тканей, крашение шелка, найлона, дакрона и орлона. В. Уфимцев

12228. **Исследования использования 1,4-нафтохинона. 1. Синтезы 2-нитро-1,4-диалкоксинафталинов и их применение для холодного крашения по нафтолам AS. Иноуэ, Накано, Куроки, Кониси** (1,4-ナフトキノンの利用に關する研究. 第1報. 2-ニトロ-1,4-ジアルコキシナフタリンの合成およびそのナフトール染料への應用. 井上聰, 仲野和秀, 黑木宣彥, 小西謙三), 有機合成化學協會誌, Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan., 1956, 14, № 8, 513—516 (японск.)

При насыщении р-ра 1,4-нафтохинона (I) в CH_3OH или C_2H_5OH HCl-газом и кипячении 2—3 часа со Sn или $SnCl_2$ получают 1,4-диметокси-(II) или 1,4-диэтоксинафталин (III), из которых нитрованием и последующим каталитич. восстановлением получают 2-амино-1,4-диметокси-(IV) и 2-амино-1,4-диэтоксинафталин (V), соответственно. При проявлении тканей, обработанных нафтолами AS, AS—OL или AS—SW, диазотированными IV или V, получают темно-пурпурные до пурпурно-красных окраски, а при конденсации IV или V с 2,3-оксинафтойной к-той (VI) получают азотолы (хорошего качества) для проявления диазотированным основанием для прочного алого GG и прочного алого G (красные окраски с прочностями к стирке 4, трению 3 и хорошей светопрочностью). К смеси 31,6 *г* I и 14 *г* Sn-порошка в 700 *мл* воды при кипении по каплям приливают 30 *мл* 32%-ной HCl, фильтруют, из фильтрата выделяют и кристаллизуют из небольшого кол-ва воды с прибавлением Sn и HCl (к-ты) 24,6 *г* 1,4-нафтогидрохинона (VII), выход 76,9%, т. пл. 189—190°. 16 *г* VII и 50 *мл* CH_3OH, содержащего 10 *мл* конц. H_2SO_4, кипятят 3 часа, разбавляют водой, отфильтровывают и промывают водой 15,3 *г* II, выход 81,4%, т пл. 85—86° (из CH_3OH). 15,8 *г* I, 27 *г* $SnCl_2$ и 80 *мл* CH_3OH кипятят насыщают сухим HCl и кипятят 2—3 часа, по охлаждении выделяют 16 *г* II, выход 85,2%. Аналогично из 15,8 *г* I, 27 *г* $SnCl_2$ и 80 *мл* C_2H_5OH получают 16,7 *г* III, выход 77,4%, т. пл. 89—90°. К р-ру 18,8 *г* II в 60 *мл* C_6H_5Cl при ~20° и сильном перемешивании по каплям приливают 61 *г* 21%-ной HNO_3, размешивают 3—4 часа, отделяют органич. слой, промывают водой, отгоняют C_6H_5Cl водяным паром, по охлаждении кристаллизуется 16 *г* 2-нитро-II, выход 85,4%, т. пл. 75—91°, после перекристаллизации из CH_3OH выход 11,3 *г* (60,3%), желтые иглы, т. пл. 95—96°. Аналогично из 21,6 *г* III, 60 *мл* C_6H_5Cl и 63 *г* 20%-ной HNO_3 получают 20,4 *г* 2-нитро-III, выход 78,4%, желтые иглы, т. пл. 78—79° (из CH_3OH). При окислении 2-нитро-II $KMnO_4$ в водн. среде получают фталевый ангидрид. 20,3 *г* 2-нитро-II, 170 *мл* CH_3OH, 3 *г* скелетного Ni и р-р 9 *г* NaOH в 36 *мл* воды восстанавливают в автоклаве H_2 при 50—60° и энергичном перемешивании, по окончании р-ции охлаждают, отфильтровывают Ni и разбавлением водой выделяют 18,6 *г* IV, выход 91,8%, т. пл. 100—101° (из бзл. + лигроин, в объемн. соотношении 1 : 10); ацетильное производное, т. пл. 135—136°. Аналогично из 26,1 *г* III, 200 *мл* CH_3OH, 4 *г* скелетного Ni и р-ра 12 *г* NaOH в 48 *мл* воды получают 21,5 *г* V, выход 93,2%, т. пл. 96—98° (из бзл. + лигроин, 1 : 10) после перекристаллизации 20,8 *г* (90,3%), т. пл. 97—98°; ацетильное производное, т. пл. 120—121°. 4,1 *г* IV и 3,8 *г* VI в 60 *мл* сухого толуола нагревают до кипения, приливают в течение ~2 часов р-р 1,4 *г* PCl_3 в 20 *мл* толуола, размешивают 30 мин. и кипятят ~3 часа с выделением HCl, по окончании р-ции нейтрализуют водн. р-ром соды, отгоняют толуол водяным паром, отфильтровывают и промывают водой 6,6 *г* 1,4-диметокси-2-нафтиламида VI, выход 88%, т. пл. 208—209° (очистка переосаждением из щел. р-ра). Аналогично из 4,6 *г* V, 3,8 *г* VI, 70 *мл* толуола и 1,4 *г* PCl_3 получают 6,4 *г* 1,4-диэтокси-2-нафтиламида VI, выход 79,9%, т. пл. 170—171° С. Петрова

12229. **Синтезы пиразолоновых красителей. Ясуда** (Pyrazolone染料の合成保.田平之介), 科學研究所報告, Кагаку кэнкюдзё хококу, Repts Scient. Res. Inst., 1954, 30, № 6, 340—345 (японск.)

Из этилового эфира моноацетоянтарной к-ты (I) и солей диазония синтезированы 14 пиразолоновых красителей, замещ. в положении 3 карбэтоксигруппой. Исследовано изменение окраски получаемых красителей в зависимости от влияния заместителей в арильном остатке и измерены спектры поглощения красителей в спирт. р-рах в видимой области. Показано, что максимум поглощения красителя сдвигается в сторону более коротких волн с увеличением константы Хаммета заместителя. 5 *г* I растворяют в 10 *мл* спирта, при перемешивании прибавляют р-р 1 *г* NaOH в 3 *мл* воды и оставляют стоять 16 час., получают молочно-белую эмульсию, которую растворяют прибавлением 100 *мл* воды. К эмульсии при размешивании понемногу приливают р-р хлористого диазония, полученного из 5,9 *г* *о*-хлоранилина, 3,2 *г* $NaNO_2$, 15 *мл* конц. HCl и 100 *мл* воды, прибавляют 15 *г* кристаллич. Na-ацетата (II) и

перемешивают до окончания сочетания, фильтруют и промывают осадок 50 *мл* горячего CH_3OH, получают 5,1 *г* 1-(*о*-хлорфенил)-4-(*о*-хлорфенилазо)-III (III — 3-карбэтоксипиразолон-5), желтые короткие иглы, т. пл. 179—180° (из CH_3OH), $\lambda_{макс}$ 433 *мμ*. Аналогично из 1,7 *г* I в 4 *мл* спирта, 0,4 *г* NaOH в 1 *мл* воды, 40 *мл* воды, р-ра диазония из 2 *г* *п*-хлоранилина, 1,1 *г* $NaNO_2$, 5 *мл* конц. HCl и 40 *мл* воды, и 5 *г* II получают 0,7 *г* 1-(*п*-хлорфенил)-4-(*п*-хлорфенилазо)-III, короткие желто-оранжевые иглы, т. пл. 181—182° (из CH_3OH, $\lambda_{макс}$ 416 *мμ*; из 5 *г* I, 100 *мл* воды, р-ра диазония из 7,5 *г* 2,4-дихлоранилина, 4 *г* $NaNO_2$, 20 *мл* конц. HCl и 150 *мл* воды, и 20 *г* II — 1,2 *г* 1-(2,4-дихлорфенил)-4-(2,4-дихлорфенилазо)-III, короткие желто-оранжевые иглы, т. пл. 207—208° (из пиридина), $\lambda_{макс}$ 436 *мμ*; из 5 *г* I, 100 *мл* воды, р-ра диазония из 5,7 *г* *о*-анизидина, 3,2 *г* $NaNO_2$, 15 *мл* конц HCl и 50 *мл* воды, и 10 *г* II — 3,8 *г* 1-(*о*-анизил)-4-(*о*-анизилазо)-III, оранжевые иглы, т. пл. 177—178° (из CH_3OH), $\lambda_{макс}$ 465 *мμ*; из 5 *г* I, 100 *мл* воды, р-ра диазония из 5,6 *г* 4-амино-1,3-ксилола, 3,2 *г* $NaNO_2$, 18 *мл* конц. HCl и 100 *мл* воды, и 20 *г* II — 3,3 *г* 1-(*м*-ксилил)-4-(*м*-ксилилазо)-III, оранжевые иглы, т. пл. 165—166° (из разб. CH_3COOH), $\lambda_{макс}$ 455 *мμ*; из 5 *г* I, 100 *мл* воды, р-ра диазония из 6,4 *г* фенетидина, 3,2 *г* $NaNO_2$, 17 *мл* конц. HCl и 70 *мл* воды, и 15 *г* II — 4 *г* 1-(*о*-фенетил)-4-(*о*-фенетилазо)-III, короткие темно-оранжевые иглы, т. пл. 152—153° (из разб. CH_3COOH), $\lambda_{макс}$ 460 *мμ*; из 5 *г* I, 100 *мл* воды, р-ра диазония из 7,8 *г* этилового эфира *м*-аминобензойной к-ты, 3,5 *г* $NaNO_2$, 20 *мл* конц. HCl и 100 *мл* воды, и 10 *г* II — 3,7 *г* 1-(*м*-карбэтоксифенил)-4-(*м*-карбэтоксифенилазо)-III, желтые пластинки, т. пл. 132—133° (из разб. CH_3COOH), $\lambda_{макс}$ 418 *мμ*; из 5 *г* I, 100 *мл* воды, р-ра диазония из 8 *г* *м*-броманилина, 3,3 *г* $NaNO_2$, 20 *мл* конц. HCl и 150 *мл* воды, и 15 *г* II — 6,7 *г* 1-(*м*-бромфенил)-4-(*м*-бромфенилазо)-III, короткие желто-коричневые иглы, т. пл. 160—161° (из разб. CH_3COOH), $\lambda_{макс}$ 419 *мμ*; из 5 *г* I, 100 *мл* воды, р-ра диазония из 7 *г* 4-нитро-2-метиланилина, 100 *мл* CH_3COOH, 20 *мл* конц. HCl и 3,2 *г* $NaNO_2$, и 50 *мл* 20%-ного р-ра NaOH — 2,4 *г* 1-(2-метил-4-нитрофенил)-4-(2-метил-4-нитрофенилазо)-III, короткие оранжевые иглы, т. пл. 158—159° (из C_2H_5OH), $\lambda_{макс}$ 450 *мμ*; из 5 *г* I, 100 *мл* воды, р-ра диазония из 13,9 *г* β-нафтилового эфира *п*-аминобензойной к-ты, 150 *мл* CH_3COOH (растворение при 50—60°), 30 *мл* конц. HCl и 5,8 *г* $NaNO_2$, и 150 *мл* 20%-ного р-ра NaOH — 11,4 *г* 1-[*п*-(карбо-β-нафтилокси)-фенил]-4-[*п*-(карбо-β-нафтилокси)-фенилазо]-III, желто-коричневые пластинки, т. пл. 228—229° (из пиридина + CH_3OH), $\lambda_{макс}$ 425 *мμ*. 1-фенил-4-фенилазо-III, желто-оранжевые иглы, т. пл. 152—153°, $\lambda_{макс}$ 430 *мμ*. 1-(*п*-анизил)-4-(*п*-анизилазо)-III, короткие красные иглы, т. пл. 175—176°, $\lambda_{макс}$ 458 *мμ*. 1-(*м*-хлорфенил)-4-(*м*-хлорфенилазо)-III, короткие желтые иглы, т. пл. 157—158°, $\lambda_{макс}$ 415 *мμ*. 1-(*п*-толил)-4-(*п*-толилазо)-III, короткие оранжево-красные иглы, т. пл. 145—146°, $\lambda_{макс}$ 432 *мμ*. С. Петрова

12230 П. Способ получения моноазокрасителей. Ринер, Рюэгг, Витвер (Förfarande för framställning av nya monoazofärgämnen. Rhyner P., Rüegg R., Wittwer R.) [Ciba A.-G.]. Швед. пат. 149765, 26.04.55

Моноазокрасители получают сочетанием диазотированных аминов общей ф-лы 2,4-$(R_2)—C_6H_3—NH_2$ (один R—SO_2CH_3, другой R—H или Cl) с азосоставляющей общей ф-лы $R'C{=}CHCH{=}C(CH_3)CH{=}CN(CH_2CH_2OH)_2$ (R'—H или OCH_3). В. Уфимцев

12231 П. Способ получения нерастворимых в воде моноазокрасителей. Фишер, Мурис (Verfahren zur Herstellung von wasserunlöslichen Monoazofarbstoffen. Fischer Ernst, Muris Franz) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius und Brüning]. Пат. ФРГ 928242, 26.05.55

Нерастворимые в воде моноазокрасители получают сочетанием диазотированных аминов общей ф-лы (I) с фениламидами 2,3-оксинафтойной к-ты общей ф-лы (II)

NH_2 — OCH_3 — $SO_2N(R)$ — H — CH_3O I; OH — CONH — Y — OR'

(R и R' — метил или этил; X — H или метил; Y — H, алкоксил или галоид); сочетание проводят в р-ре или на материале в качестве основы. Для окраски хлопчатобумажной пряжи готовят грунтовочную ванну смешением р-ра 8 *г* 1-(2',3'-оксинафтоиламино)-2-метил-4-метоксибензола (III) в 18 *мл* денатурированного спирта, 3 *мл* р-ра NaOH 38° Bé, 3 *мл* 33%-ного CH_2O и 9 *мл* теплой воды с р-ром 20 *г* 50%-ного ализаринового масла и 20 *мл* р-ра NaOH 38° Bé и устанавливают ее теплой (35°) водой на 2 *л*. Проявительную ванну готовят растворением 6,8 *г* I а (R — этил) с 1,6 *г* $NaNO_2$ в 9 *мл* воды и смесь выливают в 8,2 *мл* р-ра HCl 20° Bé и 30 *мл* воды, а затем прибавлением 20 *г* Na-ацетата и холодной воды устанавливают на 2 *л*. 100 *г* пряжи обрабатывают 45 мин. при 35° в грунтовочной ванне, отжимают и окрашивают при 20° в проявительной ванне, промывают, мылуют при 60°, а затем при 100° и сушат, получают красно-фиолетовую окраску с хорошими прочностями к перекисям и свету. При применении в грунтовочной ванне 1-(6'-бром-2'-окси-3'-нафтоиламино)-2-метил-4-метоксибензола пряжа окрашивается в фиолетовый цвет. 20 ч. красильного препарата из равномолекулярных кол-в III и диазоаминосоединения [из диазотированного Iб (R—метил), и метилтаурина] растворяют при 50° в 50 ч. денатурированного спирта, 10 ч. р-ра NaOH 38 Bé и 150 ч. воды, р-р замешивают с 500 ч. крахмальнотрагантной загустки и прибавляют 10 ч. р-ра NaOH 38° Bé и 260 ч. воды. При набивке хлопчатобумажной или вискозной ткани этой печатной краской, сушке и запарке 5 мин. при 102° в атмосфере влажного пара с примесью паров CH_3COOH или HCOOH получают красно-фиолетовую набивку с очень хорошей светопрочностью. При сочетании 16,4 ч. диазотированного Iб с 14,7 ч. 1-(2'-окси-3'-нафтоиламино)-4-метоксибензола (IV) в едкой щел. среде и осаждении CH_3COOH получают красно-фиолетовый пигментный краситель с очень хорошей светопрочностью. Аналогично получают следующие пигментные красители (приведены диазо- и азосоставляющие и цвет пигмента): Iб → III, красно-фиолетовый; Iб → 1-(6'-метокси-2'-окси-3'-нафтоиламино)-2-метил-4-метоксибензол, фиолетовый; Iа → IV, бордо-красный; Iа → 1-(2'-окси-3'-нафтоиламино)-4-этоксибензол, бордо-красный; Iб → 1-(6'-бром-2'-окси-3'-нафтоиламино)-4-этоксибензол, красно-фиолетовый; Iб → 1-(6'-бром-2'-окси-3'-нафтоиламино)-4-метоксибензол, фиолетовый; Iб → 1-(6'-бром-2'-окси-3'-нафтоиламино)-2-метил-4-метоксибензол, фиолетовый; Iб → 1-(6'-метокси-2'-окси-3'-нафтоиламино)-4-метоксибензол, фиолетовый; Iа → 1-(6'-бром-2'-окси-3'-нафтоиламино)-4-метоксибензол, фиолетовый. В. Уфимцев

12232 П. Способ получения нерастворимых в воде моноазокрасителей. Круккенберг (Verfahren zur Herstellung von wasserunlöslichen Monoazofarbstoffen. Kruckenberg Winfried) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 951525, 31.10.56

Доп. к пат. ФРГ 942221 (см. РЖХим, 1957, 69600)

Нерастворимые в воде моноазокрасители получают ди-

зотированием дицинанилинов, которые могут содержать в ядре алкил и (или) галоид, и последующим сочетанием с аминами, сочетающимися в пара-положение, Н-атом аминогруппы которых может быть замещ. алкилом или оксиалкилом, причем оксиалкил может быть замкнут в кольцо с С-атомом ядра; полученные красители в случае надобности ацилируют. Красители окрашивают ацетилцеллюлозные (АЦ) и полиамидные (ПА) волокна в яркие, оранжевые до синих цвета, прочные к свету и мокрым обработкам. Окраски на АЦ и ПА одинакового или почти одинакового тона и обладают аналогичной светопрочностью. 14,3 ч. 2,4-дицинанилина (I) растворяют при 0 — 15° в 460 ч. конц. H_2SO_4 и при хорошем размешивании диазотируют 170 ч. нитрозилсерной к-ты (4,2 *г* $NaNO_2$ в 100 *мл*), через ~3 часа выливают на ~3000 ч. льда и прибавляют немного NH_2SO_3H; диазораствор смешивают с р-ром 15,1 ч. N-оксэтил-*м*-толуидина (II), нейтрализуют разб. NaOH до слабокислой р-ции на конго, сочетание доводят до конца прибавлением Na-ацетата, отфильтровывают и промывают краситель, окрашивающий АЦ и ПА в яркий синевато-красный цвет. Моноазокраситель 15,7 ч. 2-метил-4,6-дицинанилин (III) → 15,1 ч. II ~30 мин. кипятят с избытком $(CH_3CO)_2O$, удаляют в вакууме смесь $(CH_3CO)_2O + CH_3COOH$ и обработкой остатка водой выделяют краситель III → ацетил-II, окрашивающий АЦ в красный, ПА в яркий синевато-красный цвет. Аналогично получают следующие моноазокрасители (приведены состав красителя и цвет окраски на АЦ и ПА; цвет на ПА указан в скобках, если он отличается от окраски АЦ): III → ру-тетрагидро-3,6′-диокси-7,8,1′,2′-бензохинолин (IV), синий (зеленовато-синий); III → N-этил-*м*-толуидин, красный (синевато-красный); I → 1-амино-2-этоксинафталин, синевато-фиолетовый; I → IV, зеленовато-синий; 2,4-дициан-3,6-диметиланилин → II, синевато-красный (бордо-красный); III → II, синевато-красный.

В. Уфимцев

12233 П. Способ получения растворимых в воде хромсодержащих красителей. Кауфман (Verfahren zur Hestellung von wasserlöslichen, chromhaltigen Farbstoffen. Kaufmann Otto) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 954188, 13.12.56

Растворимые в воде Cr-содержащие красители получают из не содержащих сульфогрупп, трудно или нерастворимых в воде Cr-содержащих азо- или азометиновых красителей, содержащих в молекуле сульфамидную группу, замещ. по меньшей мере одним арильным остатком, и на каждую 1 молекулу красителя 1 атом Cr, обработкой этих красителей органич. в-вами, способными к образованию Cr-комплексов, но не являющихся красителями; в качестве исходных применяют красители, содержащие по крайней мере одну сульф-(сульфаминилфенил)-амидную группу. Получаемые Cr-содержащие красители пригодны для крашения различных волокон, напр. шерсти (ШВ), шелка, кожи, казеиновой шерсти и синтетич. волокон. Они окрашивают ШВ в слабокислой ванне. 30 ч. Cr-содержащего красителя, полученного деметилирующим хромированием по герм. пат. 479373 моноазокрасителя ф-лы (I) и содержащего 1 атом Cr на каждую 1 молекулу I, размешивают в 1000 ч. воды, прибавляют 15,5 ч. 2-окси-5-сульфанилидбензойной к-ты (II), размешивают 2 часа при 80—90° и по охлаждении выделяют краситель, окрашивающий ШВ в синий цвет. Аналогично из 32 ч. Cr-содержащего моноазокрасителя 2-метоксианилин-5-сульф-(4-сульфаминилфенил)-амид (III) → 1-карбометоксиамино-7-нафтол получают краситель, окрашивающий ШВ в синий цвет. 30 ч. моноазокрасителя 2,5-диметоксианилин- 4- сульф- (3′- сульфаминилфенил)-амид → 1-нафтол-4-сульфокислота хромированием в 200 ч. *бис*-(β-оксиэтилового) эфира по пат. ФРГ 931061 (РЖХим, 1957, 38921) с отщеплением сульфогруппы переводят в Cr-содержащий краситель, нагревают до 80°, прибавляют 15,5 ч. II, размешивают 1 час при 80°, выливают в р-р 40 ч. соды в 2000 ч. воды и 300 ч. NaCl высаливают краситель, окрашивающий ШВ в синий цвет. Смесь 28 ч. Cr-содержащего аземетинового красителя 2-окси-3,5-дихлорбензальдегид → III, 400 ч. спирта и 7,5 ч. салициловой к-ты кипятят 2 часа и отгонкой спирта выделяют краситель, окрашивающий ШВ в желтый цвет. Суспензию 34 ч. Cr-содержащего моноазокрасителя 2,5-диметоксианилин-4-сульфамид → 2-нафтол-6-сульф-(4′-сульфаминилфенил)-амид в р-ре 15,5 ч. II, 14 ч. кристаллич. Na-ацетата и 1000 ч. воды нагревают при перемешивании 2 часа при 80—90°, по охлаждении прибавляют 100 ч. NaCl, размешивают еще несколько часов и выделяют краситель, окрашивающий ШВ в красновато-синий цвет.

В. Уфимцев

12234 П. Способ получения сернистых красителей. Риттер (Verfahren zur Herstellung von Schwefelfarbstoffen. Ritter Heinrich) [Cassella Farbwerke Mainkur A.-G.]. Пат. ФРГ 950950, 18.10.56

Сернистые красители получают обработкой полинитродекацикленов S и галоидом (одновременно или последовательно) или S_2Cl_2 в присутствии $ClSO_3H$. Получаемые красители окрашивают хлопковые волокна из ванны, содержащей Na_2S или $Na_2S_2O_4$, обладают большой красящей силой и дают окраски с хорошими прочностями, в особенности к свету. 20 ч. тринитродекациклена, полученного нитрованием декациклена (I) HNO_3 уд. в. 1,42 при 0—20°, размешивают при ~20° в 200 ч. $ClSO_3H$, при 20—30° вносят 20 ч. S, вводят при т-ре 20—50° 25 ч. Cl_2 и размешивают 2—3 часа при ~50°, выливанием на лед выделяют краситель; последний отфильтровывают, промывают водой до нейтр. р-ции и очищают от примеси S обработкой сухого красителя органич. р-рителем, напр. CS_2, трихлорэтиленом или C_6H_5Cl, или растворением в водн. р-ре Na_2S и осаждением р-ром $NaHSO_3$; краситель окрашивает хлопковые волокна в интенсивный желто-коричневый цвет. 20 ч. гексанитродекациклена, полученного нитрованием I при 0—20° HNO_3 уд. в. 1,5, размешивают в 200 ч. $ClSO_3H$, при 20—30° вносят 25 ч. S и при 20→50° вводят 20—25 ч. Cl_2 (или вместо S и Cl_2 прибавляют 30 ч. S_2Cl_2), размешивают 2—3 часа при ~50°, и, как указано выше, выделяют и очищают краситель, окрашивающий в интенсивный цвет хаки. 15 ч. эннеа-нитродекациклена, полученного нитрованием I при 60—70° 99,5%-ной HNO_3, размешивают в 225 ч. $ClSO_3H$, при 20—30° вносят 20 ч. S, при 20 → 50° вводят 25 ч. Cl_2, перемешивают 3 часа при 50° и аналогичным образом выделяют очень интенсивный темно-коричневый краситель.

В. Уфимцев

12235 П. Способ получения индиго. Яманака (青藍の合成法. 山中龍雄) [株式會社科學研究所, Кабусики кайся кагаку кэнкюсё]. Японск. пат. 6480, 13.09.55

Индиго (I) получают щел. плавлением β-анилиноэтилата Na с прибавлением металлич. Na. Смесь 250 *г* твердого NaOH и 125 *г* KOH для удаления воды перемешивают 2 часа при 360° и пониженном давлении, затем вводят H_2, прибавляют 80 *г* порошкообразной обожженной извести и охлаждают до ~240—245°, при перемешивании при 270—275° прибавляют 5 *г* металлич. Na и в течение ~1 часа β-анилиноэтилат Na (полученный из 35 *г* β-анилиноэтилового спирта и эквивалентного кол-ва Na), причем происходит выделение H_2. Удаляют H_2, охлаждают, разбавляют водой, продуванием воздуха выделяют I, отфильтровывают и для

удаления извести промывают разб. HCl, промывают водой и сушат, получают 28 *г* I, выход 83%. При растворении плава в воде и охлаждении до 0° получают 30,5 *г* I, выход 92%. В 40 *г* β-анилиноэтилового спирта при т-ре 70→120° вносят 7 *г* тонкоизмельченного металлич. Na, нагревают при ~170—180° и отделяют плав от небольшого кол-ва непрореагировавшего Na, по охлаждении β-анилиноэтилат Na застывает в твердом состоянии. Аналогично при применении, вместо 5 *г* металлич. Na, 3 *г* Na и 2 *г* K или 4 *г* Na и 3 *г* K получают 30 *г* I, выход 90%. С. Петрова

12236 П. Способ получения 2,7-диметил-3,6-*бис* (моноэтиламино)-флуорана. Кобаяси, Ватанабэ (2·7—ビスメチル—3·6—ビスエチルアミノ—フルオランの製造方法. 小林淸次, 渡邊政明) [三菱化成工業株式會社, Мицубиси касэй когё кабусики кайся]. Японск. 4730, 9.07.55

2,7-диметил-3,6-*бис*-(моноэтиламино)-флуоран (I; родамин GR) получают конденсацией 3-(N-этил-2′-карбоксибензоиламино)-4-метилфенола (II) при нагревании в среде инертного р-рителя. 59,8 ч. II кипятят 4—5 час. в 20 ч. *о*-$C_6H_4Cl_2$, отгоняют *о*-$C_6H_4Cl_2$, охлаждают до 20°, прибавляют 550 ч. воды и 25 ч. NaOH и нагревают ~2 часа при 50—60°, осадок отфильтровывают, промывают 250 ч. теплой (50—60°) воды и сушат при 120°, получают 38,5 ч. 100%-ного I, т. пл. 305—307° (разл.). Подкислением фильтрата H_2SO_4 до pH 3,8 выделяют 2,5 ч. II, а дальнейшим подкислением до pH 1,2—14 ч. фталевого ангидрида (III). Аналогичные результаты получают при применении в качестве р-рителей (указаны р-ритель, условия р-ции и выходы продуктов): 20 ч. *n*-$C_6H_4Cl_2$, 4—5 час., 180—190°, 38,2 ч. I, 2,8 ч. II и 13,8 ч. III; 40 ч. нафталина, кипячение, 2 часа, 38 ч. I, 3 ч. II и 14,3 ч. III. С. Петрова

См. также: Окисление азокрасителей 11348. Красящие в-ва коры сосны 11496

ЛЕКАРСТВЕННЫЕ ВЕЩЕСТВА. ВИТАМИНЫ. АНТИБИОТИКИ

Редактор *Н. А. Медзыховская*

12237. Химическая и фармацевтическая промышленность. Масмежан (L'industrie chimique et pharmaceutique. Masmejan J. P.), Suisse industr. et commerc., 1956, 35, № 3, 33—38 (франц.)

Обзор деятельности ф-к и лабораторий г. Женевы, вырабатывающих продукты фармацевтич. и парфюмерной пром-сти. О. Магидсон

12238. Ионизирующая радиация в фармацевтической промышленности. Голдблит (Ionizing radiations in the pharmaceutical industry. Goldblith Samuel A.), Glass Packer, 1956, 35, № 5, 47—50 (англ.)

В качестве источников радиационной энергии рассматриваются ускорители частиц и радиоактивные изотопы Co^{60} и C^{137}. Приведена техно-экономич. оценка радиационной стерилизации антибиотиков, гормонов, витаминов и других инъекционных препаратов, с учетом масштаба их произ-ва в США. А. Травин

12239. О применении в аптеках генераторов инфракрасных лучей. Цеч-Линденвальд (Ueber die Verwendung von Wärmestrahlern in der Apotheke. Czetsch-Lindenwald H.), Österr. Apoth.-Ztg., 1957, 11, № 9, 116—119 (нем.)

При аптечных работах, требующих нагревания (плавление жиров, высушивание порошков, экстрактов и пр.), испытан обогрев ИК-лучами снизу и сверху. Найдено, что генератор колоколообразного типа (для обогрева сверху) является более удобным и экономичным. А. Травин

12240. Применение некоторых имитационных душистых веществ для маскировки неприятного запаха лекарственных препаратов. Часть VII. Хлоргидрат террамицина. Мак-Лафлин, Беккер (The use of some imitation flavors for masking distasteful drugs. VII. Terramycin hydrochloride. McLaughlin Betty Lankford, Becker Charles H.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1955, 44, № 2, 120—123 (англ.)

Для маскировки неприятного вкуса хлоргидрата террамицина наиболее удовлетворительные результаты получены при употреблении искусств. сиропов кислой вишни, кореньев, применяемых для безалкогольного пива, имбиря и, особенно, фармакопейного сиропа какао. Часть VI см. РЖХим, 1957, 28358. А. Травин

12241. Изучение факторов, влияющих на полноту и скорость извлечения фитонцидов чеснока спиртом. Петерсоне Э. Ю. Zinātnisko rakstu krājums. Rigas med. inst., Сб. научн. работ. Рижск. мед. ин-та, 1956, вып. 6, 57—66

Описаны усовершенствования к существующему способу произ-ва препарата (П) «аллилсат». Оптимальная продолжительность настаивания чеснока на спирте равна 12 час. Извлечение в противотоке из 4—5 перколяторов приводит к оптим. выходу П и его высокому качеству. Осветление вытяжки и освобождение П от балластных в-в достигается центрифугированием. Для стабилизации П предложена 8%-ная HCl (в кол-ве 1 : 400). Предложен новый стандарт П: прозрачная светло-бурая жидкость, уд. в. 0,97—1,0, pH 4,2—5,2, сухой остаток 11—13%, содержание спирта 48—50% (по объему). Антибактериальный титр П определяют на культуре золотистого стафилококка (бактерицидное действие при разведении 1 : 4, бактериостатич. действие при разведении 1 : 190). А. Травин

12242. Польское сырье для замены аравийской камеди. Пясковский (Krajowy surowiec zastępczy gumy arabskiej. Piaskowski St.), Farmac. polska, 1956, 12, № 11, 301—302 (польск.)

В результате проведенных испытаний низкомолекулярные фракции декстрана оказались ценным вяжущим материалом и могут в значительной степени заменить аравийскую камедь в качестве вяжущего средства для изготовления таблеток, драже и гранул. W. Lewenstein

12243. Очистка масла какао тонким фильтрованием. Вильке (Reinigung von Kakaobutter durch Feinfiltration. Wilke Herbert), Rev. internat. chocolat, 1955, 10, № 10, 416—417 (нем.)

Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 42573.

12244. О средствах против кислотности желудочного сока. Воло (Gli antiacidi. Volo S.), Boll. chim. farmac., 1955, 94, № 7, 272—276 (итал.)

Обзор. Библ. 10 назв. Э. Т.

12245. Идентификация алкалоидов группы морфина спектрофотометрическим методом (сопоставление с полиреакцией Гуарино). Николини (Identificazione degli alcaloidi del gruppo della morfina con il metodo spettrofotometrico (confronto con la polireazione di Guarino). Nicolini L.), Farmaco. Ed. prat., 1956, 11, № 5, 265—272 (итал.; рез. англ.)

Морфин (I) дает фиолетовую окраску в р-ции Гуарино, оксидиморфин (II) — каштаново-фиолетовую, апоморфин (III) — зеленую, моноацетилморфин (IV) — светло-розовую. Другие алкалоиды опия и производные I р-ций не дают. Поглощение при 700—400 мμ продукта р-ции I проходит через максимум и минимум, для продукта из II непрерывно возрастает с падением λ. Поглощение II в УФ также возрастает с падением λ, для I наблюдается максимум и минимум. Для колориметрич. определения I в присутствии значительных кол-в II по р-ции Гуарино рекомендуется

использовать поглощение при 500 и 400 *мμ*; для II интенсивность в обоих случаях одинакова, для I она гораздо выше при 500 *мμ*. В оригинале — УФ-спектры I и II и их смесей и видимые спектры продуктов р-ции I, II, III, IV по Гуарино. Г. Вигдорович

12246. **Открытие и определение эфедрина и его производных.** **Мизгальский, Пшиборовский** (Wykrywanie i oznaczanie efedryny oraz niektórych pochodnych. Mizgalski Witold, Przyborowski Lech), Farmacja polska, 1955, **11**, № 11, 267—269 (польск.)

Разработан объемный метод определения эфедрина (I), псевдо-, нор- и метилэфедрина, дающих с Cu комплексные соединения, растворимые в CH_3OH. ~0,2 *г* хлоргидрата I растворяют в 20 *мл* CH_3OH, прибавляют смесь 10 *мл* 5%-ного р-ра $CuSO_4$ и 10 *мл* 20%-ного NaOH, взбалтывают 1—2 мин., фильтруют и промывают CH_3OH (2 × 20 *мл*). Присоединив промывной CH_3OH к фильтрату, выпаривают. Сухой остаток растворяют в 50 *мл* воды, подкисляют 15%-ной H_2SO_4 (лакмус), прибавляют несколько капель 0,5%-ного р-ра $KMnO_4$ и нагревают до обесцвечивания. По охлаждении прибавляют 1,5 *г* KJ и титруют выделившийся J_2 0,1 н. $Na_2S_2O_3$ (1 *мл* соответствует 33,04 *г* I). Средняя ошибка 0,70%. Присутствие сахарозы, глюкозы и глицерина (в таблетках) мешают определению, крахмал и тальк не мешают. Дан краткий обзор методов определения I. Библ. 10 назв. Р. Топштейн

12247. **Ацетилдигитоксин-α (ациланид).** **Петерсен** (Acetyl-digitoxin-A (acylanid). Kliniske erfaringer med et nytt digitalif glykosid. Petersen Arne M.), Tidsskr. Norske laegeforen., 1957, **77**, № 4, 156—157, 160 (норв.; рез. англ.)

Ферментативной обработкой ланатозида A выделен новый глюкозид, ацетилдигитоксин-α. Приведена его фармакологич. (близкая к дигитоксину) и клинич. характеристика. А. Травин

12248. **Содержание витаминов и незаменимых аминокислот в подвергнутой протеолизу печени.** **Рамасарма, Шеной, Пинто** (Vitamin and essential amino acid content of a domestic proteolysed liver. Ramasarma G. B., Shenoy K. G., Pinto P. V. C.), J. Indian Med. Assoc., 1955, **24**, № 15, 575—577. Discuss. 577—578 (англ.)

Для приготовления лечебных препаратов из подвергнутой протеолизу печени последнюю (60 *кг*) и измельченные панкреатич. железы (6 *кг*) местного крупного рогатого скота подвергают мацерации при 53° в 180 *л* дистил. воды в течение 3 час. Для инактивации ферментов и коагуляции белка т-ру поднимают на 30 мин. до 90° С, горячий гидролизат пропускают через фильтр-пресс и прозрачный фильтрат концентрируют под вакуумом до консистенции сиропа. Концентрат либо смешивают с р-рителями и вкусовыми в-вами для приема per os, либо высушивают досуха. Из 100 *кг* свежей печени получают 15 *кг* сухого препарата. Аминоазот препарата составляет 54,8% от общего N в отличие от 19,5% при переваривании печени папаином (I). Результаты микробиологич. испытаний препарата на содержание в нем незаменимых аминокислот и витаминов хорошо согласуются с данными, полученными для гидролизата печени, обработанной I. Авторы обсуждают вопрос о терапевтич. значении препарата печени, отмечая содержание в нем неизвестных факторов и наличие сбалансированного состава аминокислот и витаминов. Ю. Букин

12249. **Предсказание устойчивости фармацевтических препаратов. II. Устойчивость витаминов в жидких поливитаминных препаратах. III. Сравнение устойчивости витаминов в различных поливитаминных препаратах.** **Гаррет** (Prediction of stability in pharmaceutical preparations. II. Vitamin stability in liquid multivitamin preparations. III. Comparison of vitamin stabilities in different multivitamin preparations. Garrett Edward R.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1956, **45**, № 3, 171—178; **45**, № 7, 470—473 (англ.)

II. Изучена скорость разложения аскорбиновой к-ты (I), витамина B_{12} (II), фолевой к-ты (III), витамина A (IV), *d*-пантотенилового спирта (V) и хлоргидрата тиамина (VI) при т-рах 4, 50, 60 и 70° в поливитаминном препарате, содержащем в 5 *мл* 1,35 *мг* VI, 0,575 *мг* хлоргидрата витамина B_6 (VII), 10,5 *мг* никотинамида (VIII), 120 *мг* I, 1,05 *мг* рибофлавина (IX), 0,375 *мг* III, 3,3 *мг* V, 6,82 *μг* II, 5750 ед. пальмитата IV (в масле) и 1080 ед. витамина D_3 (в масле) и вкусовое в-во. На основании полученных таким образом величин, описанным ранее методом (часть I см. РЖХим, 1957, 52521), вычислено содержание I — VI в указанном поливитаминном препарате после его хранения при 25—30° в течение одного года. Результаты вычисления совпадают с данными, полученными при прямом эксперименте. Показано таким образом, что, зная скорость разложения указанных витаминов при повышенных т-рах, возможно предвычислить их содержание в поливитаминных препаратах после хранения в течение определенного промежутка времени при комнатной т-ре.

III. Аналогичные определения скорости разложения II, V и VI при тех же т-рах произведены для поливитаминного препарата, содержащего в 15 *мл* 43,17 *мг* глюконата Fe, 100 *мг* глицерофосфата Ca, 5,45 *мг* VI, 3,47 *мг* IX, 1,2 *мг* VII, 35 *мг* VIII, 3,96 *мг* V, 4,95 *μг* II, 56,62 *мг* трихолинцитрата, 0,033 *мг* Co (в виде сульфата), 0,33 *мг* Cu (в виде сульфата), 0,33 *мг* Mn (в виде сульфата), 2 *мг* Mg (в виде сульфата), 0,066 *мг* Mo (в виде молибдата Na) и 0,50 *мг* Zn (в виде сульфата) и вкусовые в-ва. Подтверждено, что изучение ускоренного разложения витаминов при повышенных т-рах и в этом случае позволяет предвидеть устойчивость препарата при обычных условиях хранения в течение длительного времени. Изменение состава поливитаминного препарата не оказывает существенного влияния на теплоту активации витаминов и на скорость их разложения, в зависимости от т-ры. А. Травин

12250. **Определение витамина B_1 в фармацевтических продуктах.** **Доэрти, Кейн, Уокс** (The estimation of vitamin B_1 in pharmaceutical products. Doherty J. J., Cane Nora, Wokes F.), J. Pharmacy and Pharmacol., 1955, **7**, № 12, 1053—1061. Discuss. 1062 (англ.)

Приведена модификация флуорометрич. и спектрофотометрич. методов определения витамина B_1 в фармацевтич. препаратах, по мнению авторов, более удобная, чем гравиметрич. метод. В. Девятнин

12251. **Двухпроцентная щавелевая кислота в качестве стабилизатора витамина C в методах количественного определения.** **Бончик, Лемпка, Словинский** (2% kwas szczawiowy jako stabilizator witaminy C w metodach ilościowego oznaczania. Bączyk Stefan, Lempka Aleksander, Słowiński Włodzimierz), Polski tygod. lekar., 1957, **12**, № 8, 293—296 (польск.; рез. русск., англ.)

Щавелевая к-та является значительно лучшим стабилизатором, чем многие другие применяемые соединения. Кроме того, она способствует растворимости витамина C и выделению последнего из сырья. Н. Медзыховская

12252. **Сравнительная скорость освобождения антибиотиков из смешивающихся с водой и жировых мазевых основ.** **Флорестано, Балер, Джефрис** (Comparative release of antibiotics from water-miscible-type and grease-type ointment bases. Florestano H. J., Bahler M. E., Jeffries S. F.), J. Amer.

Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1956, **45**, № 8, 538—545 (англ.)

В лабор. опытах с *Staphylococcus aureus, Streptococcus pyogenes, Escherichia coli, Proteus vulgaris, Pseudomonas aeruginosa* изучено антибактериальное действие бацитрацина, полимиксина В и неомицина, включенных в смешивающуюся с водой мазевую основу, состоящую в основном из диэфиров полиэтиленгликоля, и в жировую мазевую основу (петролатум). На основании размеров стерильной зоны, образующейся на агаре около содержащей антибиотики (I) мази, сделан вывод, что из мазевых основ, смешивающихся с водой, I освобождаются быстрее, чем из жировых мазевых основ. А. Травин

12253. **Количественное определение стрептомицина и дигидрострептомицина в лекарственных препаратах. Анхелес** (Determinación cuantitativa de la estreptomicina y de la dihidroestreptomicina en especialidades farmaceuticas. Angeles O. Vivina O.), Bol. Soc. quim. Peru, 1955, **21**, № 4, 189—211 (исп.)

Количественное определение стрептомицина и дигидрострептомицина, производимое колориметрич. методом, основано на образовании после гидролиза стрептомицина мальтола, дающего с $FeNH_4(SO_4)_2$ фиолетовое окрашивание; интенсивность окрашивания пропорциональна конц-ии в-ва в р-ре. Определение дигидрострептомицина производится с нитропруссидом Na и ферроцианатом K. Оба определения производятся в фотоколориметре Клетт Саммерсона (Klett Summerson) при длине волны 540 $m\mu$, pH среды 7,9—8,0 и т-ре не $<10°$. При сравнении с микробиологич. методом получили разницу в пределах ошибок. Колориметрич. метод прост, быстр, чувствителен и позволяет определять указанные в-ва в мельчайших кол-вах. Е. Павлова

12254. **Приготовление стерильных растворов при помощи фильтра Зейтца ЕК в нестерильных помещениях. Хечер** (Herstellung steriler Lösungen mit dem Seitz-EK-Filter in nicht sterilen Räumen. Hätscher Karl-Heinz), Dtsch. Apoth.-Ztg, 1957, **97**, № 9, 176—178 (нем.)

Описан указанный способ стерилизации инъекционных и инфузионных р-ров, проводимый в закрытой стерильной системе под давлением. А. Травин

12255. **Промышленное производство и упаковка таблеток. Карльссон** (Industriell tillverkning och förpackning av tabletter. Carlsson Arnold), Svensk farmac. tidsck., 1955, **59**, № 8, 209—212, 213—214 (шведск.)

12256. **К вопросу об оценке таблеток кола с лецитином. Бенк** (Zur Beurteilung von Kolatabletten mit Lezithin. Benk E.), Gordian, 1956, **56**, № 1340, 17 (нем.)

Найдено, что семена кола содержат 0,18—0,32% лецитина (I). Содержание I в порошках какао и кофе, которые присутствуют иногда в качестве вкусовых в-в в таблетках кола, составляет соответственно 0,62—1,02% и 0,27—0,37%. Эти величины следует принимать во внимание при оценке таблеток кола со спец. добавкой I. А. Травин

12257. **Оценка силиконового масла и карбоксиметилцеллюлозы, как материала для покрытий таблеток. Мохан, Хёйк** (Evaluation of silicone oil and carboxymethylcellulose (acid) as enteric coatings for tablets. Mohan T. J., Huyck C. L.), Drug Standards, 1956, **24**, № 1, 18—22 (англ.)

Карбоксиметилцеллюлоза (I), силиконовое масло (II), *н*-бутилстеарат (III) и стеарат Mg (IV) испытаны, как материал для устойчивых в кислой среде покрытий таблеток. I и II найдены непригодными, так как таблетки $NaHCO_3$, покрытые 10 слоями I, дезинтегрируются в течение 6 мин. в искусств. желудочном соке (V), а высушивание оболочек из II требует длительного времени. Таблетки люминала, покрытые поочередно 2—3 слоями III и IV, выдерживают действие V в течение 4—5 час. А. Травин

12258. **Изопропилмиристат и его применение в фармацевтической практике. I. Способы приготовления и применения. II. Получение из жирного масла семян** *Virola surinamensis.* **Ровигати-да-Сильва-Жардин** (Il miristato di isopropile e le sue applicazioni anche farmaceutiche. I.— Fonti di preparazione e applicazioni. II — Preparazione partendo dal grasso di ucuuba. Rovigati da Silva Jardin Jolanda), Olearia, 1954, 8, № 9-10, 193—; № 11-12, 243—251 (итал.)

I. Преимущества изопропилмиристата (I) состоят в том, что он практически не прогоркает, не имеет запаха, бесцветен, быстро проникает в кожу, весьма хорошо совместим с подкожным жиром, не летуч, после кратковременного втирания в кожу не оставляет сального ощущения, растворим в животных, растительных и минер. маслах и жирах, совместим со многими другими органич. и неорганич. в-вами. I с успехом может заменить в косметич. и галеновых препаратах животные и растительные масла и жиры (в том числе ланолин) и минер. масла (в том числе вазелин и парафиновое масло). В дерматологич. отношении I безвреден, не раздражает слизистую оболочку, пригоден в качестве подводящего средства для глазных препаратов. В смеси с воском микрокристаллич. структуры, типа карнаубского, I образует тиксотропные гели различной консистенции. В качестве общего подводящего средства для помад, кремов, мазей разного назначения, преимущественно фармацевтич., успешно применяется однородная смесь I с тримиристином (II), устраняющая эффект избыточной жирности или непроницаемости, и не всегда приемлемый запах, т. е. неблагоприятные явления, которые иногда сопутствуют вазелину и ланолину при их употреблении. Смесь I-II годится также для замены масла — какао в соответствующих составах. Предложены и другие формы применения I.

II. Установлено, что твердое жирное масло из семян *Virola surinamensis* представляет собой наиболее подходящий в технич. и экономич. отношении источник непосредственного получения II (выход 45,5%; т. пл. 55°), а из него миристиновой к-ты и I высокой степени чистоты. Л. И.

12259. **К вопросу об определении мышьяка в окрашенных органических лекарственных препаратах. Баркович, Гертнер** (Prilog ispitivanju na onečišćenja arsenom u nekim obojenim organskim farmaceutskim preparatima. Barković Dragutin, Gerther Antun), Farmac. glasnik, 1957, **13**, № 3-4, 131—134 (сербо-хорв.; рез. нем.)

Для определения As в метиленовой синей и хлористом метилрозанилине органич. в-ва разрушают смесью пергидрола и конц. H_2SO_4, в присутствии FeCl₃ как катализатора. Аналогично озоляют аргохром, красный стрептоцид, хлористый розанилин, а также (в присутствии $FeCl_3$ и $AgNO_3$) флуоресцин-Na, хлоргидрат хинакрина, рибофравин и плазмохин. Озоление фенолфталеина удается осуществить при помощи H_2O_2 в сильнощел. среде без добавления катализатора. А. Травин

12260. **Анализ лекарственных веществ и химических реагентов с помощью электрофореза на бумаге. III. Разделение и идентификация салициловой кислоты и ее производных. Киносита, Морияма** (微量電氣泳動法による醫藥品の分析. 第 3 報. サリチル酸及びその誘導體の分離及び確認. 木下彌兵衛·森山), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, 76, № 6, 709—712 (японск.; рез. англ.)

С помощью электрофореза на бумаге проведено

деление и определение салициловой к-ты, ацетилсалициловой к-ты, фенилсалицилата, *n*-аминосалицилата Na и салициламида. Приведены диаграммы величины миграций в зависимости от условий электрофореза. Только фенилсалицилат остается в первоначальном пятне, не испытывая перемещения, остальные 4 соединения перемещаются, причем максим. разница в величине перемещения осуществляется при pH ~4 устанавливаемом с помощью любого буфера, а определение положения мигрирующей компоненты с помощью реактива Окума (1%-ный р-р нитропруссида Na, 1%-ный р-р хлоргидрата гидроксиламина и 1 н. NaOH, каждым из которых обрызгивают высушенную на воздухе фильтровальную бумагу в указанном порядке); предел точности определения 5—10 γ. В случае смеси всех 5 компонент разделение и определение каждого из них проводят путем приготовления 3 видов р-ров испытуемых образцов: 1%-ного р-ра в спирте и обработанных щелочью и к-той, каждый из которых подвергают электромиграции в одинаковых условиях и каждую из компонент определяют по величине миграции, направлению миграции и окраске реактива. Сообщение II. см. РЖХим, 1957, 42565.

Ю. Вендельштейн

12261. Анализ ртутных мазей. Пател, Ханнен (The analysis of mercury ointments. Patel S. Z., Hannen J. T.), Scient. J. Roy. Coll. Sci., 1955, **25**, 72—74 (англ.)

Описан метод определения Hg в ртутных мазях, основанный на применении динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной к-ты в присутствии эриохрома черного Т как индикатора. Приведен способ приготовления необходимых реактивов и подробно описана методика проведения анализа. Приводятся данные анализа различных ртутных мазей. А. Травин

12262. Предложения для дополнений к 6 Германской Фармакопее. Бёрнген, Геблер, Хаушильд (Vorschläge für den Nachtrag zum DAB 6. Börngen S., Gebler K., Hauschild F.), Pharmazie, 1957, **12**, № 2, 79—80; Pharmaz. Zentralhalle, 1957, **96**, № 3, 106—107 (нем.)

Проекты фармакопейных статей на метимазол (анальгин) и 2-этокси-6,9-диаминоакридинлактат (риванол, флавитрол). А. Травин

12263 К. Пособие по составлению и изготовлению лекарственных средств. Изд. 2-е. Лайман, Спроулс (Textbook of pharmaceutical compounding and dispensing. 2nd ed. Eds. Lyman Rufus Ashley, Sporowls Joseph Barnett. Philadelphia, Lippincott; London, Pitman Med. Publ. Co., 1956, XIV, 477 pp., ill., 80 sh.) (англ.)

12264 Д. Сравнительная оценка предохраняющих веществ, применяемых в глазных каплях. Хеллер (A comparative evaluation of preservatives for use in eye solutions. Heller William Mohn. Doct. diss., Univ. Maryland, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 6, 1048—1049 (англ.)

После обзора фармацевтич. характеристик современных глазных капель (ГК) с упором на их стерильность и стерилизацию описано исследование 13 препаратов с точки зрения их способности стерилизовать ГК, причем использован модифицированный метод Макферсона и Вуда. Исследована способность 3 *мл* ГК с добавленными к ним предохраняющими в-вами убивать все загрязнения, которые обычно попадают при приготовлении ГК из химически чистых, но не стерилизованных реактивов, при открывании и закрывании сосуда во время употребления, причем к р-ру добавляли 1 каплю 24-часовой культуры одного из микроорганизмов: *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli* или *Staphylococcus aureus*. Сравнительная оценка показывает наибольшую эффективность р-ра хлорида бензалкония 1 : 5000, не раздражающего глаза; последний не активен в р-рах Na-флуоресцина, активность снижается в присутствии метилцеллюлозы, H_3BO_3, сульфата Zn и при понижении pH р-ра. Если необходима полная стерильность р-ров ГК — проводят стерилизацию нагреванием или бактерицидным фильтрованием; в этом случае роль предохраняющих в-в сводится к поддержанию стерильности р-ра при употреблении. Ю. Вендельштейн

12265 П. Органические сложные эфиры (Organic esters) [Soc. des Usines Chimiques Rhone — Poulenc]. Англ. пат. 714804, 1.09.54

Гентизиновый эфир *n*-аминосалициловой к-ты получают р-цией гентизиновой к-ты с 2-окси-4-нитробензоилхлоридом, или его ацильным производным с последующим гидролизом и восстановлением. Лучший метод — действие 2-карбэтокси-4-нитробензоилхлорида (I) в присутствии диоксана и третич. амина на гентизиновую к-ту и гидролиз карбэтоксильной группы щелочью. Получены 2 эфира: 2′- и 3′-карбокси-4-оксифенил-2-окси-4-нитробензоаты, которые восстанавливаются обычными способами. I получен при действии на 4-нитросалициловую к-ту хлоругольного эфира с последующей обработкой хлористым тионилом.

О. Магидсон

12266 П. Способ получения лактонов [2-кето-8-бром (или хлор)-8-окси-10-метил-2,5,6,7,8,10-гексагидронафтил-7-]-уксусной кислоты и ее $C_{(11)}$-алкилзамещенных гомологов. Абэ, Харукава (2—ケト—8—ブロモ（又はクロロ）—8—ハイドロキシ—10—メチル—2·5·6·7·8·10—ヘキサハイドロナブチル—(7)—酢酸ラクトン及びそC_{11}の位—アルキル置換同族體の製造法.阿部泰夫, 春川忠二), [武田薬品工業株式會社, Такэда якухин когё кабусики кайся]. Японск. пат. 1836, 7.04.54

Являющиеся аналогами сантонина указанные лактоны общей ф-лы (I) (R — H или алкил с 1—6 атомами C), пригодные в качестве лекарственных препаратов, получают р-цией соответствующих α-[2-кето-8,8-дибром-(или дихлор)-10-метил-2,5,6,7,8,10-гексагидронафтил-7]-уксусных к-т или их α-алкилзамещ. со щел. реагентами. 3,4 *г* α-(2-кето-8,8-дибром-10-метил-2,5,6,7,8,10-гексагидронафтил-7)-пропионовой к-ты (II), полученной бромированием α-(2-кето-10-метил-2,5,6,7,8,10-гексагидронафтил-7)-пропионовой к-ты бромсукцинимидом, растворяют в 30 *мл* 10%-ного р-ра соды и после стояния 16 час. при 20° отфильтровывают и кристаллизуют из спирта лактон α-(2-кето-8-бром-8-окси-10-метил-2,5,6,7,8,10-гексагидронафтил-7)-пропионовой к-ты (III), выход 0,9 *г*, т. пл. 194—195° (разл.), $\lambda_{макс}$ 246 *mμ* (lg ε 4,14). 0,1 *г* II при нагревании растворяют в 4 *мл* спирта, по охлаждении прибавляют 2 *мл* пиперидина и через 16 час. отфильтровывают и выделяют кристаллизацией из спирта 0,04 *г* III.

С. Петрова

12267 П. Оптически активный изопропилартеренол. Делмар, Макаллум (Optically active isopropyl arterenol. Delmar Geza S., Macallum Ernest Neil) [Delmar Chemicals Ltd.]. Пат. США 2715141, 9.08.55

Для получения соли *l*-изопропилартеренола (I) смесь эквив. кол-в сульфата рацемич. I и *d*-винной к-ты растворяют в воде с достаточным кол-вом $Ba(OH)_2$, чтобы нейтрализовать весь сульфат, отделяют $BaSO_4$, фильтрат концентрируют, разделяют кон-

центрат дробной кристаллизацией из р-рителя, удаляют кристаллы *d*-тартрата *d*-I, фильтрат концентрируют и выделяют тартрат *l*-I, который переводят в соответствующую соль р-цией с сульфатом калия и $BaCl_2$. О. Магидсон

12268 П. Дисалицилсульфон. Клоза (Verfahren zur Herstellung von Disalicylosulfonen. Klosa Josef). Пат. ГДР 10368, 29.08.55

Дисалицилсульфон (I) [*n*, *м*-OH, $HOOC_6H_3]_2SO_2$ получают, обрабатывая дисалицилсульфид (II) H_2O_2 в среде лед. CH_3COOH. 10 *г* сложного диметилового эфира II суспендируют в 150—200 *мл* лед. CH_3COOH. К суспензии прибавляют 60 *мл* 30%-ной водн. H_2O_2 и нагревают 3,5 часа. После фильтрации горячего р-ра выкристаллизовывается 7 *г* и из маточного р-ра еще 2,5 *г* сложного диметилового эфира I, т. пл. 201°. Обрабатывая 10 *г* II в 100—150 *мл* лед. CH_3COOH 60 *мл* 33%-ной H_2O_2, получают 9 *г* I с т. пл. 303°. Получаемые дисульфоны показали туберкулостатич. действие in vitro и могут применяться для получения противотуберкулезных в-в. В. Красева

12269 П. Способ получения соединений мышьяковой кислоты. Шок (Procédé de préparation de composés de l'acide arsonique. Schock Richard U.) [Abbott Labs]. Франц. пат. 1089357, 16.03.55 [Chimie et Industrie, 1956, 75, № 5, 995 (франц.)]

Фениларсиновую к-ту общей ф-лы $RR'C_6H_3AsH_2O_3$ (R — галоид, окси-, амино- или нитрогруппа, а R'—H или OH) или ее соль обрабатывают в соответствующем р-рителе амином с ⩾11 атомов C в углеводородном радикале или его солью с к-той. Получаемые аминные соли фениларсиновой к-ты применяют в качестве лечебных средств для домашней птицы, вводимых per os в соответствующем носителе. Я. Кантор

12270 П. Снотворные препараты и способ их получения. Бавли, Мак-Ламор (Hypnotic agent and method of making the same. Bavley Abraham, McLamore William M.) [Chas. Pfizer & Co., Inc.]. Пат. США 2746900, 22.05.56

Винилэтиниловые третичные спирты ф-лы $RR'C{=}CHC(R'')(OH)C{\equiv}CR'''$ (I) (R — галоид, R' — H или алкил с 1—6 C, R'' — алкил с 1—7 C и R''' — H, алкил с 1—6 C или галоид) получают по схеме: $RR'C{=}CHCOR''$ (II) + $LiC{\equiv}CR''' \rightarrow$ I. В р-р 0,44 моля Li в 300 *мл* жидкого NH_3 пропускают $CH{\equiv}CH$ до исчезновения синей окраски, прибавляют за 20 мин. р-р 0,4 моля II (R — Cl, R' — H, R'' — C_2H_5) в 50 *мл* абс. эфира, поддерживают смесь 2 часа в состоянии кипения (при обратном холодильнике с твердым CO_2), прибавляют 200 *мл* абс. эфира, размешивают до испарения NH_3 (~12 час.), остаток выливают в смесь воды и льда, содержащую 0,5 моля CH_3COOH, отделяют эфирный слой и водн. слой извлекают эфиром (200 *мл* × 2); из объединенного эфирного р-ра получают I (R — Cl, R' = R''' = H, R'' — C_2H_5) (Ia), выход 80,2%, т. кип. 28,5—30°/0,1 *мм*, $n^{25}D$ 1,4780, d_4^{20} 1,064. Аналогично получают I (R — Cl, R' = R''' = H, R'' — CH_3), выход 65%, т. кип. 68°/15 *мм*, $n^{25}D$ 1,4758, d_4^{20} 1,068, и I (R — Cl, R' = R''' = H, R'' — *н*-C_3H_7), т. кип. 43—44°/0,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,4754, d_4^{20} 1,043. Смесь 0,15 моля Ia и KBrO, приготовленного из 12,5 *мл* Br_2 и р-ра 90 *г* KOH в 400 *мл* воды, сильно размешивают 30 мин. и извлекают эфиром; получают I (R — Cl, R' — H, R'' — C_2H_5, R''' — Br), выход 84,5%, т. кип. 54°/0,025 *мм*, т. пл. 41—42° (из петр. эф.). Препараты обладают снотворным и противосудорожным действием. А. Травин

12271 П. Способ получения веществ, снижающих кровяное давление. Перш (Verfahren zur Herstellung von blutdrucksenkenden Mitteln. Persch Walther) [Cassella Farbwerke Mainkur A.-G.]. Пат. ФРГ 948976, 13.09.56

Соединения общей ф-лы (I) (R — ароматич. или гетероциклич. кольцо) вводят в р-цию с диметилксантинами с образованием соли. Примеры. К р-ру 14,05 *г* дихлоргидрата 1,4-дигидразинфталазина (II) в 200 *мл* воды прибавляют р-р 20,2 *г* Na-производного теобромина (III) в 200 *мл* воды, медленно выпадающий осадок фильтруют и промывают водой, получая продукт присоединения (к NH_2-группам) 2 молей III к соединению ф-лы I, где R — бензольное кольцо, т. пл. 327—334° (разл.); аналогично, р-цией между теофиллином (IV) и II получают продукт присоединения 2 молей IV, т. пл. 244—247°, и соль из 2 молей III и 1 моля 1,4-дигидразин-5-азафталазина, т. пл. 325—330°. Ю. Вендельштейн

12272 П. Арилалифатические амины с анальгетическим действием. Пфанц, Мюллер (Verfahren zur Herstellung von analgetisch wirksamen araliphatischen Aminen. Pfanz Hermann, Müller Horst). Пат. ГДР 11918, 30.07.56

Приводятся способы получения вторичных и третичных аминов ф-лы 4,4'-$R'OC_6H_4CH(R^2)CH_2N(R^3)CH_2CH_2$-$C_6H_4R^4$ (I), где R^1 — H или алкил, R^2 — H, OH или галоид, R^3 — H или алкил, R^4 — H или алкоксигруппа. Препараты обладают аналгетич. и спазмолитич. действием. К суспензии 31 *г* $C_6H_5CH_2CH_2NH_2$ в 350 *мл* пиридина прибавляют каплями при 120° и размешивании 34 *г* 4-$CH_3OC_6H_4CH_2CH_2Cl$, по охлаждении отделяют хлоргидрат пиридина, фильтрат разбавляют водой и извлекают эфиром; из эфирного р-ра при обработке HCl получают хлоргидрат I (R^1—CH_3, $R^2{=}R^3{=}R^4$—H) (Ia, основание), т. пл. 239—240°. Смесь 4,5 *г* Ia, 65 *мл* *н*-C_3H_7OH и 4,5 *г* 40%-ного формалина гидрируют при ~ 20° над 1 *г* скелетного Ni; при подкислении фильтрата HCl (к-той) получают хлоргидрат N-метил-Ia (II), т. пл. 152—153°. Аналогично (в присутствии CH_3COONa и при медленном прибавлении р-ра CH_3CHO в *н*-C_3H_7OH) получают хлоргидрат N-этил-Ia, т. пл. 115—116°. Смесь 1 ч. Ia с 4 ч. HJ кипятят 10—12 мин., или смесь 1 ч. Ia с 2 ч. CH_3COOH и 5 ч. 48%-ной HBr кипятят 2 часа; получают соответственно йодгидрат или бромгидрат I (R^1—H, $R^2{=}R^3{=}R^4$—H), из которых обычным образом выделяют свободное основание (Iб); при обработке последнего HCl (к-той) получают хлоргидрат Iб, т. пл. 187—188°. Р-р 5 *г* 4-*н*-$C_3H_7OC_6H_4CH_2CN$ в 6 *мл* лед. CH_3COOH и 37 *мл* воды гидрируют над 1,5 *г* скелетного Ni, фильтрат подкисляют 2 *мл* конц. HCl и упаривают; получают хлоргидрат ββ'-ди-(*n*-пропоксифенилэтил)-амина (III, основание), т. пл. 268—270°. Аналогично указанному для II, из 2,2 *г* III получают 2,4 *г* хлоргидрата N-метил-III, т. пл. 225°. Р-р 3 *г* хлоргидрата 4-$CH_3OC_6H_4COCH_2NHCH_2CH_2C_6H_5$ в 150 *мл* спирта гидрируют при 60° над 0,5 *г* скелетного Ni; получают хлоргидрат-1-(*n*-метоксифенил)-1-окси-2-фенилэтиламиноэтана (IV), т. пл. 186° (из сп.). К 3 *мл* $SOCl_2$ порциями прибавляют 1,5 *г* IV и упаривают; получают хлоргидрат I (R^1—CH_3O, R^2—Cl, $R^3{=}R^4$—H), т. пл. 137—138°. А. Травин

12273 П. Аминоэфиры. Фурно (Amino-ethers. Fourneau Jean Pierre) [Jean M. R. A. Delourme-Houde]. Пат. США 2736727, 28.02.56

Вещества, обладающие фармакодинамич. свойствами келлина и применяемые в виде солей в водн. р-рах (без добавления в-в, сообщающих растворимость), общей ф-лы (I) (R и R^4—OH или группа R^1R^2N—R^3—O—, где R^1R^2N — ди-(низший алкил)-амин, морфолин или пиперидин, а R^3 — низший алкилен, напр. $(C_2H_5)_2N(CH_2)_2O$—, $C_5H_{19}N(CH_2)_2O$—, $(CH_3)_2N(CH_2)_2O$, а также их растворимые в воде нормальные соли и соли четвертичного

аммония) получают р-цией соединений ф-лы I (где R и R^4—OH) с галоидопроизводными низших ди-(алкил)-аминопиперидино- и морфолиноалкилов. Примеры: 1) смесь из 27 *г* очищ. келлинхинола, 22 *г* безводн. гидрохлорида β-диэтиламино-α-хлорэтана и 1000 *мл* абс. спирта вводят малыми порциями р-р Na (5,5 *г*) в 250 *мл* абс. спирта через капельную воронку при кипении и постоянном пропускании струи N_2. Р-ция идет 2,5 часа; прибавляют спирт. р-р HCl до р-ции на конго (9,3 *мл* спирт. р-ра HCl, 6,48 н.). Реакционную смесь под током N_2 кипятят и фильтруют. Спирт отгоняют под вакуумом. Остаток растворяют в 400 *мл* дистил. воды, фильтруют, осаждают основание р-ром Na_2CO_3; основание промывают H_2O и сушат в эксикаторе. Сырое основание (25 *г*) растворяют в 600 *мл* абс. спирта, нагревают до кипения и медленно прибавляют слабый избыток спирт. HCl (18,6 *мл* спирт. р-ра HCl, 6,48 н.). После кратковременного кипячения с углем и горячего фильтрования выделяют кристаллы, промывают холодным абс. спиртом и сушат. Получают вместе с использованием маточного р-ра 25,6 *г* (60%) кристаллов хлоргидрата, т. пл. 240°. Аналогично получают, заменяя диэтиламинохлорэтан соответствующими производными: (β-пиперидинохлоргидрат, т. пл. 243—244°, основание т. пл. 108—109°; β-морфолинохлоргидрат т. пл. 251—252°; основание т. пл. 131—132°) β-диметиламинохлорэтаном (хлоргидрат т. пл. 249—250°, основание т. пл. 124—125°). Исходный продукт — келлинхинол получают прибавлением келлина (50 *г*) малыми порциями в смесь 175 *мл* HNO_3 (40° Bé) и 350 *мл* дистил. H_2O при охлаждении струей воды. После прибавления келлина тщательно перемешивают и смесь держат в леднике, через 15 мин. добавляют 350 *мл* холодной дистил. H_2O, оставляя еще на 30 мин. Нерастворимый продукт фильтруют, промывают 2—3 раза дистил. H_2O. Сушат в эксикаторе и получают 41 *г* келлинхинола (93%) т. пл. 266°. Очищают сырой келлинхинол (40 *г*) суспендированием в 200 *мл* р-ра 28%-ного бисульфита Na в 800 *мл* дистил. H_2O, добавлением 100 *мл* конц. HCl. После тщательного перемешивания из реакционной смеси удаляют SO_2 на водяной бане. Получают 37 *г* келлинхинола (92%), т. пл. 280°. Е. Зиллер

12274 П. Терапевтически активные вторичные и третичные арилалифатические оксиарилалкиламины и их соли. Пфанц, Дорн, Хендель (Verfahren zur Herstellung pharmazeutisch wirksamer sekundärer und tertiärer araliphatischer Oxy-aryl-alkyl-amine bzw. ihrer Salze. Pfanz Hermann, Dorn Helmut, Händel Karl-Heinz). Пат. ГДР 11922, 30.07.56

Предложено получение вторичных и третичных аминов, отвечающих ф-ле 4,4'-$R^1OC_6H_4$—$(CH_2)_3$—$N(R^2)$—$(CH_2)_3$—C_6H_4 R^3, где R^1 и R^2—H, алкил или ацил и R^3—H или алкил. Наряду с аналгетич. свойствами, препараты обладают также жаропонижающим, спазмолитич., местноанестезирующим и гипотензивным действием. Р-р 10 *г* 4-$OHC_6H_4CH_2CH_2CN$ (I) в 60 *мл* спирта гидрируют над скелетным Ni при ~20° до прекращения поглощения H_2, фильтрат упаривают в вакууме, маслообразный остаток растворяют в смеси 7 *мл* конц. HCl и 30 *мл* воды, нагревают и фильтруют в горячем виде; получают хлоргидрат ди-(4-оксифенил)-пропиламина (II, основание IIa), т. пл. 179° (из сп. и этилацетата). Гидрированием I над Pt получают IIa, т. пл. 152—160°. Из соответствующей I метоксисоединения получают 4-диметоксифенилпропиламин, хлоргидрат (III), т. пл. 228—230°. Р-р 3 *г* II в 40 *мл* воды обрабатывают 1,5 *мл* 22%-ного NH_4OH, отделяют IIa, растворяют его в 85 *мл* *н*-C_3H_7OH, прибавляют 2,8 *г* 40%-ного формалина, гидрируют над скелетным Ni, фильтрат обрабатывают 2,3 *мл* конц. HCl и упаривают в вакууме; получают N-метил-II, т. пл. 201—203°. Аналогично из III получают N-метил-III, т. пл. 126—128° (из сп.-ацетона), и из IIa (в присутствии CH_3COONa и при постепенном прибавлении р-ра CH_3CHO в *н*-C_3H_7OH) получают N-этил-II, выход 2,6 *г* (из 4 *г* IIa), т. пл. 201—204° (из сп.-эф.). А. Травин

12275 П. Алкилнафтиламмониевые четвертичные соединения. Гаррис (Alkyl naphthyl quaternary ammonium compounds. Harris Benjamin R.) [Emulsol Chemical Corp.]. Пат. США 2744902, 8.05.56

В качестве антибактериальных препаратов патентуются соединения (или их смеси), отвечающие ф-ле $(R)_n Ar(CH_2NR'R''R'''X)_m$ (I), где R — алкил с 12—18 C, Ar-нафтил или алкилнафтил (с числом алкильных радикалов не > 3, каждый из которых содержит 1—4 C), NR'R''R''' — алифатич. или гетероциклич. радикалы с общим числом атомов C ⩽ 10, X — анион, *n* и *m* — 1 или 2. К охлажденному до 0° р-ру 78 *г* додецилнафталина (II) и 60 *г* CH_3OCH_2Cl в 100 *мл* CS_2 каплями прибавляют при размешивании 125 *г* $SnCl_4$, размешивают 1 час при ~0°, продолжают размешивание до тех пор, пока т-ра смеси не поднимется до ~20°, выливают в лед. воду, отделяют органич. слой, водн. слой извлекают лигроином, объединенный органич. слой высушивают и упаривают. На 25 *мл* полученного таким образом неочищ. в-ва прибавляют 16 *мл* пиридина, нагревают 2 часа при 60°, оставляют на 2 дня при ~20° и обрабатывают сухим эфиром до образования твердого осадка; получают I (R—4-$C_{12}H_{25}$, Ar — нафтил-1, NR'R''R''' — пиридил-1, X — Cl, *n*-*m* — 1 (Ia). Смесь 100 *г* перегнанного II, 30 *г* лед. CH_3COOH, 18 *г* безводн. $ZnCl_2$ и 14 *г* параформальдегида нагревают при размешивании и пропускают при 60—65° газообразный HCl до привеса 17 *г*, прибавляют по охлаждении 120 *мл* петр. эфира, органич. слой промывают 80 *г* 10%-ного р-ра NaOH и 100 *мл* воды, высушивают, отгоняют р-ритель, к остатку (120 *г*) прибавляют 27 *г* пиридина, нагревают 1,5 часа при 100°, размешивают с 200 *мл* петр. эфира, отгоняют р-ритель и остаток растирают с петр. эфиром до образования твердого осадка; получают Ia, выход 90 *г*. Описанным выше способом получают другие I (указаны R, Ar, NR'R''R''', X, *n*, *m*): 4-$C_{12}H_{25}$, нафтил-1, пиридил-1, Br, 1,1; 4-$C_{16}H_{33}$, нафтил-1, хинолил-1, Cl, 1,1; 4-$C_{12}H_{25}$, 6-метилнафтил-1, $N(C_2H_5)_3$, Br, 1,1; 4-$C_{16}H_{33}$, диметилнафтил-1, пиридил-1, J, 1,1; 4-$C_{12}H_{25}$, нафтил-1, $N(C_2H_5)_3$, Cl, 1,1; 4-$C_{12}H_{25}$, нафтил-1, пиридил-1, Cl, 1,1; 4-$C_{16}H_{33}$, нафтил-7, $N(C_3H_7)_3$, Cl, 1,1; 4-$C_{12}H_{25}$, 3-пиридиметилнафтил-1, пиридил-1, J, 1,1; 4-$C_{12}H_{25}$, нафтил-1, 4-$C_{12}H_{25}$, нафтил-1, $N(CH_3)_3$, Cl, 1,1; 4-$C_{13}H_{27}$, нафтил-1, пиридил-1, Br, 1,1; 4-$C_{12}H_{25}$, нафтил-1, $N(CH_3)_2CH_2C_6H_5$, Cl, 1,1. А. Травин

12276 П. Способ получения новых бисчетвертичных фосфониевых соединений. Котлер, Шефлер, Вернер (Verfahren zur Herstellung von neuen, bisquaternären Phosphoniumverbindungen. Kottler August, Scheffler Heinz, Werner Gerhard) [Karl Thomas G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 941193, 5.04.56

Обладающие курареподобным действием бисчетвертичные фосфониевые соединения общей ф-лы $(Ar_3\overset{+}{P}$—Y—$\overset{+}{P}Ar_3)X_2$ (Ar — замещ. фенильный остаток, Y — цепь ⩾ 4 атомов. C, насыщенная или ненасыщенная, прямая или разветвленная, или прерываемая гетероатомами; X — галоид) получают р-цией 2 молей трифенилфосфина Ar_3P, фенильный остаток которого может быть замещен 1 молем дигалоидного соедине-

ния X — Y — X. 9 *г* 1,4-дибромбутана и 21 *г* трифенилфосфина нагревают 3 часа при 150°. Реакционную смесь по охлаждении растирают с абс. эфиром, фильтруют и перекристаллизовывают из смеси C_2H_5OH и $CH_3COOC_2H_5$, получают 18,6 *г* ($\sim$62%) тетраметилен-1,4-*бис*-трифенилфосфонийбромида, т. пл. 225—230°, трудно растворимого в воде. Описано получение следующих соединений (трифенилфосфонийбромид — I): пентаметилен-1,5-*бис*-(I), т. пл. 262°, гексаметилен-1,6-*бис*-(I), т. пл. 270° (с разл.); декаметилен-1,10-*бис*-(I), т. пл. 228—230°; пентаметилен-1,5-*бис*-[три-(*п*-толил)-фосфонийбромид], т. пл. 80°; 1-метилпентаметилен-1,5-*бис*-(I), т. пл. 70—75°; дибутиловый эфир 4,4′-*бис*-(трифенилфосфонийийодида), т. пл. 211—214°. Л. Михельсон

12277 П. S, N-Диацетил- и S, N, N-триацетилцистамины. (Production of S. N.-diacetyl and S. N. N-triacetylcysteamines) [Badische Anilin und Soda-Fabrik]. Англ. пат. 718079, 10.11.54

Кетен при $\sim$20° с N-моноацетилцистамином образует S,N-диацетилцистамин. Последний образуется также р-цией CH_3COCl со смесью N-моноацетилцистамина с пиридином при кипении. При длительном действии кетена или кипячении с $(CH_3CO)_2O$ образуется S, N, N,-триацетилцистамин. Диацетильное производное в водн. р-рах постепенно отщепляет CH_3COOH, особенно в слабых щел. р-рах. Получаемые соединения понижают кровяное давление. О. Магидсон

12278 П. Способ получения *бис*-бигуанидов, обладающих бактерицидным действием. Р о з, С у э й н (Förfarande för framställning av baktericida substanser. R o s e F. L., S w a i n G.) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Шведск. пат. 153938, 153939, 3.04.56; Датск. пат. 80755, 26.03.56

Соединения общей ф-лы $[ANHC(=NH)NHC(=NH)-NH]_2(CH_2)_n$ (I), где A — фенил или фенил, замещ. алкилом, алкоксилом, галоидом или NO_2-группой, n = 5—7 [полиметиленовая цепь может быть прервана атомами O и (или) ароматич. ядрами], получают р-цией одного или нескольких аминов ф-лы ANH_2, с полиметилен-*бис*-диамидом ф-лы $[NCNHC(=NH)NH]_2 \cdot (CH_2)_n$ · 25 ч. гексаметилен-*бис*-дициандиамида (II), 35 ч. *п*-$ClC_6H_4NH_2 \cdot HCl$ (III) и 250 ч. β-этоксиэтанола (IV) перемешивают 2 часа при 130—140°, смесь охлаждают и фильтруют, осадок, промывают водой и кристаллизуют из 50%-ной CH_3COOH, получают дихлоргидрат 1,6-ди-(N,N_1-*п*-хлорфенилдигуанидо-N_5,N_5')-гексана, т. пл. 258—260°. Аналогично получают дихлоргидрат 1,6-ди-(N_1N_1'-*п*-толуилдигуанидо-N_5,N_5')-гексана, т. пл. 263—264°, дихлоргидрат 1,6-ди-(N_1,N_1'-*п*-анизилдигуанидо-N_5,N_5')-гексана, т. пл. 238—240° (из C_2H_5OH); из 24 ч. пентаметилен-*бис*-дициандиамида, 33 ч II и 200 ч. IV (6 час., 140—150°) получают дихлоргидрат 1,5-ди-(N_1,N_1'-*п*-хлорфенилдигуанидо-N_5,N_5')-пентана, т. пл. 250° (из воды); из 26 ч. гептаметилен-*бис*-дициандиамида, 33 ч. III и 250 ч. IV (140—150°, 1,5 часа) получают дихлоргидрат 1,7-ди-(N_1,N_1'-*п*-хлорфенилдигуанидо-N_5,N_5')-гептана, т. пл. 253—254° (из воды); из 10 ч. II, 13,2 ч. *м*-$ClC_6H_4NH_2 \cdot HCl$ и 100 ч. IV (145°, 9 час.) получают дихлоргидрат 1,6-ди-(N_1,N_1'-*м*-хлорфенилдигуанидино-N_5,N_5')-гексана, т. пл. 233—234°; из 10 ч. II, 1,5 ч. 2,5-$Cl_2C_6H_3NH_2 \cdot HCl$ и 100 ч. IV кипячением в течение 8 час. получают дихлоргидрат 1,6-ди-(N_1,N_1'-2,5-дихлорфенилдигуанидо-N_5,N_5')-гексана, т. пл. 249—250° (из 40%-ного C_2H_5OH); из 10 ч. II, 15 ч. 3,4-$Cl_2C_6H_3NH_2 \cdot HCl$ и 50 ч. IV (140—145°, 9 час.) получают дихлоргидрат 1,6-ди-(N_1,N_1'-3,4-дихлорфенилдигуанидо-N_5,N_5'-гексана, т. пл. 259—260°; из 1,4-ди-*н*-пропоксибензол-ω-ω′-*бис*-дициандиамида, 10 ч. III и 100 ч. IV (140—145°, 9 час.) получают дихлоргидрат ω,ω′-ди-(N_1,N_1'-*п*-хлорфенилдигуанидо-N_5,N_5') - 1,4-ди-*н*-пропоксибензола, т. пл. 247—249° (из 50%-ного C_2H_5OH); из 10,2 ч. II, 14,7 ч. *м*-$O_2NC_6H_4NH_2 \cdot HCl$ и 70 ч. 70%-ного водн. диоксана (кипячение, 10 час.) получают дихлоргидрат 1,6-ди-(N_1,N_1'-*м*-нитрофенилдигуанидо-N_5,N_5')-гексана, т. пл. 234—235° (из воды) (пат. 153938). В-ва общей ф-лы I получают р-цией полиметилендиамина ф-лы $NH_2(CH_2)_nNH_2$ с дициандиамидом ф-лы ANHC-(=NH)NHCN. 19,4 ч. *п*-хлорфенилдициандиамида, 9,4 ч. $HCl \cdot H_2N(CH_2)_6NH_2 \cdot HCl$ и 100 ч. $C_6H_5NO_2$ смешивают и нагревают 6 час. при 150—160°. Смесь охлаждают, разбавляют 200 ч. C_6H_6 и фильтруют. Осадок промывают C_6H_6 и кристаллизуют из 50%-ной CH_3COOH. Получают $2HCl \cdot [n\text{-}ClC_6H_4NHC(-NH)NH]_2(CH_2)_6$, т. пл. 258—260° (пат. 153939). Получаемые в-ва обладают активностью in vitro против *Streptococcus haemolijticus*, *Staphilococcus aureus*, *Bacillus coli*, *Clostridium welchii* и *Pseudomonas pyocyanea* и могут применяться в медицине и хирургии, напр. для стерилизации инструментов или тканей тела. Б. Фабричный

12279 П. Способ получения бисгуанилгидразонов. М е й з е р, Д о м а г (Verfahren zur Darstellung von Bisguanylhydrazonen. M e i s e r W e r n e r, D o m a g k G e r h a r d) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 943408, 17.05.56

Бисгуанидилгидразоны общей ф-лы (I): $[R^4R^3NC(=NR^2)NHN=(R)C\text{-}nC_6H_3(R')\text{-}n]_2—R^5—$ (R—H или алкил, R^1 — любой заместитель в ядре, не реакционноспособный в существующих условиях, R^2, R^3 и R^4 — H, алкил, арил, аралкил из гетероарил, R^5 — соединяющий член любого вида, напр. O, S, NH, сульфоксид, сульфон или алкилен, члены которого частично замещены O, S или NH, а n = 0—12) получают а) двусторонней конденсацией диоксисоединений с двумя ядрами или их функциональных производных, связанных непосредственно или через соединяющий член, с аминогуанидином (II) или его производными, или б) р-цией бистиосемикарбазонов ароматич. диоксисоединений с 2 ядрами, связанными непосредственно или через соединяющий член, с NH_3 или аминами, а также другими методами, приведенными в примерах. Патентуемые соединения активны против многих видов бактерий и служат для всех видов дезинфекции внутренней и наружной, напр., дезинфекции полости рта. В примерах: (*п,п′*-диальдегид — Д): а) 14,2 *г* Д-1,3-дифеноксипропана (III), т. пл. 126°, растворяют в 380 *мл* спирта, к р-ру прибавляют р-р 11 *г* хлоргидрата II в 15 *мл* воды и 5 *мл* конц. HCl, оставляют на 2—3 часа при 60—80°; по охлаждении отделяют кристаллы дихлоргидрата бисгуанилгидразона-III, т. пл. 240°, растворением которого в горячей воде и осаждением NH_3 выделяют основание, т. пл. 226° (из этилацетата); последнее получают также р-цией бистиосемикарбазона-III, т. пл. 220° (разл.), с NH_3 и PbO в спирт. суспензии; б) аналогично из Д-1,5-дифеноксипентана (IV) и хлоргидрата II получают дихлоргидрат бисгуанидилгидразона-IV, т. пл. 226°, основание, т. пл. 240° (разл.) (из разб. CH_3OH); последнее получают также кипячением в абс. спирте основания *п*-оксибензальдегидгуанилгидразона с бромистым пентаметиленом (БП) и Na; аналогично из III и бромгидрата изопропиламиногуанидина, т. пл. 112°, получен бисгуанилизопропилгидразон-III; из III и бромгидрата этиленаминогуанидина (V), т. пл. 186°,— дибромгидрат бисэтиленгуанилгидразона-III, т. пл. 302; основание, т. пл. 226° (из сп.); из IV и бромгидрата-V — дибромгидрат бисэтиленгуанилгидразона-IV, т. пл. 206°, основание, т. пл. 232° (из разб. CH_3OH); из III и бромгидрата фениламиногуанидина, т. пл. 111°,— бисфенилгуанилгидразон-III, основание, т. пл. 230° (разл.) (из этилацетата); из Д-1,6-дифеноксигексана (VI) и хлоргидрата II — дихлоргидрат бисгуанилгидразона-VI, т. пл. 230°, основание, т. пл. 242°; из Д-дифенилового эфира (VII) и хлоргидрата II — основание бисгуанилгидразона-VII, т. пл. 257° (разл.) (из водн. CH_3OH); из

Д-дифенила (VIII) и карбоната II — дихлоргидрат бисгуанилгидразона-VIII; из Д-дифенилсульфона (IX) и хлоргидрата II — бисгуанилгидразон-IX; из 4,4′-дипропионил-1,5-дифеноксипентана (X), т. пл. 110°, и карбоната II — основание бисгуанилгидразона-X, т. пл. 220° (из абс. сп.); из *п*-оксибензальдегиддиметилгуанилгидразона, т. пл. 300°, Na и БП — основание бисдиметилгуанилгидразона-IV, т. пл. 175° (из водн. CH_3OH); из Д-1,4-дифеноксибутана (XI) и хлоргидрата II — основание бисгуанилгидразона-XI, т. пл. 255° (разл.) (из CH_3OH); из Д-1,3-дифеноксипропанола-2 (XII) и хлоргидрата II — дихлоргидрат бисгуанилгидразона-XII, т. пл. 250°, основание, т. пл. 215° (разл.) (из CH_3OH); из хлоргидрата II и альдегида, полученного из ванилина и БП,— основание бисгуанилгидразона-Д-2,2′-диметокси-1,5-дифеноксипентана, т. пл. 160° (из разб. CH_3OH); из Д-2,2′-дифеноксидиэтилового эфира (XIII) и хлоргидрата II — дихлоргидрат бисгуанилгидразона XIII, т. пл. 187° (из сп.-CH_3OH), основание, т. пл. 229° (разл.) (из сп.). Ю. Вендельштейн

12280 П. Способ получения новых эфиров и получаемые продукты (Procédé de préparation de nouveaux esters et composés obtenus par ce procédé) [CIBA Soc. An.)]. Франц. пат. 1108128, 9.01.56

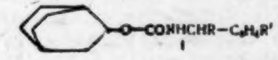
Применяемые в качестве возбудителей центральной нервной системы, а также в областях, не связанных с терапией, в-ва ф-лы (I): $C_6H_5NC(CH_3){=}CHCOC(COOR){=}N$ (кольцо) (R — низший алкил, окса-алкил или аза-алкил с 1, 2 и более атомами С), а также их производные и соли получают р-цией 1,4-дигидро-4-оксо-1-фенил-6-алкил (низший)-пиридазин-3-карбоновых к-т, не замещ. в положении 5, или их производных, напр. 1,4-дигидро-4-оксо-6-метил-1-фенилпиридазин- 3 -карбоновой к-ты (II), со спиртами, содержащими 1—10 атомов С. В частности, патентуются метиловый и этиловый эфиры II. Примеры. а) На водяной бане нагревают 7—8 час. 20 *г* II, 80 *мл* метанола и 20 *мл* конц. H_2SO_4, охлаждают, выливают в 400 *мл* смеси льда с водой; выпадает метиловый эфир II, т. пл. 209—210° (из метанола — воды); аналогично получают этиловый эфир II, т. пл. 181—182° (из сп.); б) 5 *г* II, 20 *мл* *н*-бутанола и 2,5 *мл* конц. H_2SO_4 нагревают 10 час. с обратным холодильником, выливают в 100 *мл* смеси воды со льдом, осадок фильтруют, сушат, размешивают с разб. р-ром соды, экстрагируют этилацетатом, сушат, удаляют р-ритель и получают *н*-бутиловый эфир II, т. пл. 151—152° (из абс. сп.); аналогично получают изопропиловый эфир II, т. пл. 184—185° (из абс. сп.); *н*-пропиловый эфир II, т. пл. 146—147° (из абс. сп.); аналогично б из II и 1-окси-3-оксабутана получают 3′-оксабутиловый эфир II, т. пл. 158—160° (из бзл.-абс. эф.); из II и 1-окси-3-оксапентана — 3′-оксапентиловый эфир II, т. пл. 131—132° (из бзл.-абс. эф.); из 1,4-дигидро-4-оксо-6-метил-1-(4′-нитрофенил)-пиридазин-3-карбоновой к-ты (III) и абс. спирта этиловый эфир III, т. пл. 161—162° (из сп.); из 1,4-дигидро-4-оксо- 6 -метил-1-(3′-нитрофенил)-пиридазин-3-карбоновой к-ты (IV) и абс. спирта этиловый эфир IV, т. пл. 183—184° (из разб. сп.); из 1,4-дигидро-4-оксо-6-метил-1-(4′-карбоксифенил)-пиридазин-3-карбоновой к-ты (V) и абс. спирта этиловый эфир V, т. пл. 156—157° (из сп.); из 1,4-дигидро-4-оксо-1-(4′-бромфенил)-6-метилпиридазин-3-карбоновой к-ты (VI) и абс. спирта этиловый эфир VI, т. пл. 145—146° (из сп.-абс. эф.). в) Смесь 5 *г* II и 50 *мл* изобутанола насыщают HCl (46%), нагревают 2 часа на водяной бане и получают изобутиловый эфир II, т. пл. 122—123° (из воды). г) Нагреванием 20 час. с обратным холодильником смеси 10 *г* II, 6,5 *г* β-диэтиламиноэтилхлорида, 5 *мл* воды, 2,5 *г* соды и 250 *мл* ацетона получают 3′-этил-3′-азапентиловый эфир II, т. пл. 206—207° (разл.) (из абс. сп.— абс. эф.). д) Из метанола, II и диазометана в эфире получают метиловый эфир II. Исходную V, т. пл. выше 300° (разл.), получают диазотированием *п*-аминобензойной к-ты, сочетанием диазосоединения с лактоном триуксусной к-ты и кипячением образующегося красителя с водно-спирт. р-ром NaOH; аналогично из *п*-броманилина получают исходную VI, т. пл. 251—253° (разл.) (из этилацетата). Ю. Вендельштейн

12281 П. Способ получения сложных эфиров 1-замещенных 2-диалкиламинометилциклогексанолов-1 с ароматическими карбоновыми кислотами. Такахаси, Огиу (1—置換—2—ヂアルキルアミノメチルチクロヘキサン—1—オールの芳香族酸エステルの製造法. 高橋酉蔵，荻生規矩夫） [日本新薬株式會社, Нихон синъяку кабусики кайся]. Японск. пат. 6474, 13.09.55

Указанные эфиры общей ф-лы $R'OCOC(R)(CH_2)_4CHCH_2N(R'')_2$ (кольцо) (I) (R — алкил с 1—4 атомами С, фенил или бензил; R′ — арил или аралкил; R″ — алкил) получают обработкой 2-диалкиламинометилциклогексанонов-1 реактивом Гриньяра общей ф-лы RMgX (X — галоид), гидролизом и последующим ацетилированием 1-замещ. 2-диалкиламиноалкилциклогексанола-1 хлорангидридом или ангидридом карбоновой к-ты. К р-ру реактива Гриньяра, полученного из 33 *г* CH_3J и 5,6 *г* Mg, при охлаждении и перемешивании приливают по каплям р-р 18 *г* 2-метиламинометилциклогексанона (II) в равном объеме эфира, кипятят 2 часа на водяной бане, эфир отгоняют, остаток выливают на лед, прибавляют конц. р-р NaOH до щел. р-ции, извлекают эфиром, экстракт обрабатывают конц. HCl и отделяют водн. слой. Подщелачивают водн. слой конц. р-ром NaOH, извлекают эфиром и перегонкой выделяют 6 *г* 1-метил-2-диметиламинометилциклогексанола-1 (III), т. кип. 91,5—93°/10 *мм*. Аналогично получают 1-этил-2-диметиламинометилциклогексанол-1 (IV), т. кип. 89°/5 *мм*; из 29,6 *г* II, 18 *г* $C_6H_5CH_2Cl$ и 5,6 *г* Mg — 16 *г* неперегнанного 1-бензил-2-диметиламинометилциклогексанола-1 (V). 1 *г* III и 0,82 *г* C_6H_5COCl в 20 *мл* сухого C_6H_6 кипятят 30 мин., охлаждают и выделяют 1,4 *г* хлоргидрата 1-метил-1-бензоилокси-VI (VI — 2-диметиламинометилциклогексанол-1), иглы, т. пл. 201° (из этилацетата). Аналогично из III и *п*-нитробензоилхлорида получают хлоргидрат 1-метил-1-(*п*-нитробензоилокси)-VI, иглы, т. пл. 229° (разл., из CH_3OH); из III и дифенилацетилхлорида — хлоргидрат 1-метил-1-дифенилацетокси-VI, иглы, т. пл. 187,5—188° (из этилацетата); из IV и C_6H_5COCl — хлоргидрат 1-этил-1-бензоилокси-VI, т. пл. 187—187,5° (из ацетона); из IV и *п*-нитробензоилхлорида хлоргидрат 1-этил-1-(*п*-нитробензоилокси)-VI, иглы, т. пл. 211° (разл.; из CH_3OH); из IV и фенилацетилхлорида хлоргидрат 1-этил-1-фенилацетокси-VI, иглы, т. пл. 173° (из этилацетата); из V и C_6H_5COCl — хлоргидрат 1-бензил-1-бензоилокси-VI, иглы, т. пл. 189° (из этилацетата); из V и циннамоилхлорида — хлоргидрат 1-бензил-1-циннамоилокси-VI, иглы, т. пл. 196° (из этилацетата). С. Петрова

12282 П. Сложные эфиры замещенных карбаминовых кислот и способ их получения (Substituted carbamic acid esters and process for the manufacture thereof) [Roche Products, Ltd]. Англ. пат. 725228, 2.03.55

Карбаминовокислые эфиры 3-оксихинуклидина общей ф-лы (I) (R — фенил или циклогексил, могущий



быть замещ. галоидом, нитрогруппой, алкилом или алкоксилом с 1—4 атомами С; R′ — один из указанных заместителей), а также их соли с к-тами или

четвертичные соли, получают при обработке 3-оксихинуклидина изоцианатами общей ф-лы $R'C_6H_4$-$CH(R)N{=}CO$ или с 4,4′-дифенил-2,5-оксазолидиндионом. I могут присутствовать в различных стереоизомерных и оптическиизомерных формах. Описано получение 3-хинуклидиловых эфиров бензгидрилкарбаминовой, α-циклогексилбензилкарбаминовой, *п*-метилбензгидрилкарбаминовой, *п*-хлорбензгидрилкарбаминовой, *п*-бромбензгидрилкарбаминовой, *п*-метоксибензгидрилкарбаминовой (2 стериоизомера), *п,п′*-диметоксибензгидрилкарбаминовой и *п*-нитробензгидрилкарбаминовой к-т, а также их хлоргидратов. Полученные бензгидрилкарбаминовокислые эфиры 3-оксихинуклидина превращают в их четвертичные соли при обработке CH_3Br, C_2H_5Br или бромистым бутилом; α-циклогексилбензилкарбаминовокислый эфир 3-оксихинуклидина превращают в его бромметилат. α-Циклогексилбензил-, *п*-метилбензгидрил-, *п*-хлорбензгидрил, *п*-бромбензгидрил, *п*-метоксибензгидрил-, *п,п′*-диметоксибензгидрил- и *п*-нитробензгидрилизоцианаты получают из соответствующих хлорпроизводных и AgNCO. *п*-Метилбензгидрилхлорид, *п*-метоксибензгидрилхлорид, *п,п′*-диметоксибензгидрилхлорид и *п*-нитробензгидрилхлорид получают из соответствующих бензгидролов и HCl. α-Циклогексилбензилбромид получают р-цией C_6H_5CHO с циклогексил-MgCl и обработкой полученного циклогексилфенилкарбинола PBr_5. В. Уфимцев

12283 П. Способ получения эфиров никотиновой кислоты. Детцель, Мюленбейн (Verfahren zur Herstellung von Nicotinsäureestern. Detzel Alois, Mühlenbein Hans) [Troponwerke Dinklage & Co.]. Пат. ФРГ 952714, 22.11.56

Эфиры никотиновой к-ты общей ф-лы 3-$C_5H_4NCOOCHR'R''$ (R′ — H, алкил; R″ — алкил, содержащий ⩾4 атомов C, аралкил, арил, аралкенил или тетрагидрофурил) получают при нагревании в присутствии алкоксиборной к-ты, комплекса H_3BO_3 с многоатомными спиртами, борсалициловой к-ты. Кипятят смесь 12,3 *г* никотиновой к-ты (I), 0,25 *г* B_2O_3 и 50 *мл* *н*-гексанола-I 20 час. с отделением выделяющейся воды, охлаждают ниже 0°, отфильтровывают выпавшую I (0,39 *г*), промывают разб. р-ром Na_2CO_3, сушат и разгоняют в вакууме. Выход *н*-гексилового эфира I 85%, т. кип. 158°/15 *мм*. Аналогично получают 72% *н*-октилового эфира I, т. кип. 175—176°/12 *мм*. Бензиловый эфир I, т. кип. 177°/8 *мм*, получают 45 мин. нагреванием 20 *г* I, 0,3 *г* H_3BO_3, 0,45 *г* безводн. глицерина и 72 *мл* бензилового спирта, выход 81%, т. кип. 177°/8 *мм*. Далее описаны эфиры I: (выход в %, т. кип.): фенилэтиловый, 76,5, 197—199°/12 *мм*; тетрагидрофуриловый, 83,2, 170—172°/12 *мм*; коричный, 69, 155—156°/0,2 *мм*; *втор*-октиловый, 88, 152°/6 *мм*; 4-фенилбутиловый-(2), 95, 147—148°/0,4 *мм*. О. Магидсон

12284 П. Производные кумарина и способ их получения. Аккерман (Coumarin derivatives and process of making same. Ackermann Franz) [Ciba A.-G.]. Канадск. пат. 518213, 8.11.55

Растворимые в воде соединения, содержащие по крайней мере одну анионную или неионогенную группу общей ф-лы $CH{=}A{-}C(R){=}C(R^1){-}CO{-}O$ (I) (A — ароматич. ядро, в котором 2 соседних атома C образуют часть ненасыщ. лактонного кольца и которое может содержать заместители; R и R^1 — H, алкил, арил или аралкил, могущий содержать заместители; причем по крайней мере один из остатков A, R или R^1 содержит ⩾ 1 аминогруппы, могущей содержать заместители). В частности, указаны: а) I, в которых по крайней мере один из A, R или R^1 содержит по ⩾1 группировке $HO_3S{-}C(R^3)(R^4){-}N(R^2){-}$ (R^2—H или остаток углеводорода; R^3 и R^4—H, остаток углеводорода, могущего содержать заместители, или фурана); б) I, в которых по крайней мере один из A, R или R^1 содержит ⩾ 1 аминогруппы, замещ. ⩾ 1 оксиэтильной группой или остатком полигликолевого эфира; в) соединения общей ф-лы I, где ароматич. кольцо A содержит группу $(N(R^2)C(R^3,R^4)SR^5$, причем R, R^1, R^2, R^3 и R^4 — H или остаток углеводорода, могущего содержать заместители; R^5 — остаток углеводорода, могущего содержать заместители; причем по крайней мере один остаток R^3, R^4 или R^5 содержит группу, сообщающую растворимость в воде. В. Уфимцев

12285 П. Галоидирование пиридиновых соединений. Бавли, Харфенист (Halogenation of pyridines. Bavley Abraham, Harfenist Morton) [Chas. Pfizer & Co., Inc.]. Пат. США 2742478, 17.04.56

2,6-Диоксипиридин (I) и его 4-замещ. нагревают с 2—4 молями $POCl_3$ или $POBr_3$ при 125—180°, в присутствии 1—3 молей *трет*-амина. Смесь 100 *г* цитразиновой к-ты (II) и 300 *г* $POCl_3$ кипятят 5 мин., прибавляют за 19 мин. 132 *г* 2,4-лутидина, нагревают 17 час. при 120—128°, выливают при размешивании и 80° в 300 *мл* воды, размешивают до полного разложения $POCl_3$ и охлаждают до ~ 20°; получают 2,6-дихлорпиридинкарбоновую-4 к-ту (III), выход 77,5% (неочищ.). Варьируя условия нагревания, получают (указаны выход III, время р-ции, т-ра): 81, 2,5, 138—153°; 54, 4, 150—162°. Указаны также другие условия получения III из II с применением иных *трет*-аминов. А. Травин

12286 П. 2-(*Орто*-фенилбензил)-имидазолин и его соли. Спитер (2-(ortho-phenylbenzyl) imidazoline and acid addition salts. Speeter Merrill Eugene) [Bristol Lab. Inc.]. Пат. США 2744909, 8.05.56

В качестве гипертенсивных препаратов патентуется 2-(*орто*-фенилбензил)-имидазолин (I) и его соли с нетоксичными к-тами. Смесь 30 *г* 2-$C_6H_5C_6H_4CH_2COOC_4H_9$ и 22 *г* $NH_2CH_2CH_2NH_2$ нагревают 48 час. при ~ 100° под давлением, оставляют стоять на несколько часов и отделяют нерастворимый в HCl (к-те) кристаллич. осадок, т. пл. 214—216° (из CH_3COOH); из фильтрата при фракционировании получают I, выход 8 *г*, т. кип. 196—200°/4,5 *мм*, т. пл. 112—113° (последовательно из циклогексана и метилизобутилкетона). Для получения хлоргидрата I, основание растворяют в *изо*-C_3H_7OH и насыщают р-р газообразным HCl при охлаждении. А. Травин

12287 П. 2-(*Орто*-бензилбензил)-имидазолин и его соли. Спитер (2-(ortho-benzylbenzyl)-imidazoline and acid additon salts. Speeter Merrill Eugene) [Bristol Lab. Inc.]. Пат. США 2744910, 8.05.56

В качестве гипотенсивных препаратов патентуются 2-(*орто*-бензилбензил)-имидазолин (I) и его соли с нетоксичными к-тами. Смесь 0,084 моля 2-$C_6H_5CH_2C_6H_4$-CH_2COOCH_3 и 0,3 моля безводн. $NH_2CH_2CH_2NH_2$ нагревают 30 час. при ~ 100° и перегоняют в вакууме; фракцию с т. кип. 210—280°/3 *мм* растворяют в *изо*-C_3H_7OH и насыщают при охлаждении газообразным HCl; получают хлоргидрат I, выход 8 *г*, т. пл. 172—174° (из *изо*-C_3H_7OH). А. Травин

12288 П. Замещенные бенз (*c,d*) индолины и способ их получения (Method of preparing substituted benz (cd) indolines and the substituted benz (cd) indolines resulting from said method) [Lilly & Co., El]. Англ. пат. 726876, 23.03.55

Бенз(*c, d*)индолины общей ф-лы (I) (R — алифатич. ацил или одноядерный ароил; R′ — формил, циан, ацил, формилсемикарбазон, карбоксиалкил или карбалкоксиалкил) получают дегидрированием соединений общей ф-лы (II) [R″ — имеет те же значения, что и

R′, за исключением случая, когда R″ оксим (—CH=NOH) а R′ — циан]. Дегидрирование проводят, преимущественно, в присутствии Pd на угле и р-рителя (моноэтиловый эфир этиленгликоля, толуол, ксилол или *n*-цимол). В качестве II преимущественно применяют: N-бензоил-5-формил-1,2,2a,3-тетрагидробенз(*c, d*)индол, его оксим или семикарбазон; семикарбазон N-ацетил-5-формил-1,2,2a,3-тетрагидробенз(*c, d*)индола; N-бензоил-5-карбоксиметил-1,2,2a,3-тетрагидробенз(*c, d*)индол; N-бензоил-5-карбометоксиметил-1,2,2a,3-тетрагидробенз(*c, d*)индол; N-бензоил-5-карбэтоксиметил-1,2,2a,3-тетрагидробенз(*c, d*)индол; N-бензоил-5-ацетил-1,2,2a,3-тетрагидробенз(*c, d*)индол. Приведены примеры получения N-бензоил-5-(формил, ацетил, циан, карбоксиметил, карбометоксиметил или карбэтоксиметил)-бенз(*c, d*)индолинов и семикарбазонов N-ацетил-, N-бензоил-, N-бутирил-, N-толуоил-, N-пропионил- и N-циклопентанкарбоксил-5-формилбенз(*c, d*)индолинов. Для получения промежуточных продуктов индол-3-пропионовую к-ту гидрируют (напр., H_2 в присутствии Ni-катализатора) и ацитилируют хлорангидридом карбоновой к-ты с образованием N-ацил (напр., ацетил)-индолин-3-пропионовой к-ты, которую обработкой $SOCl_2$ переводят в соответствующий хлорангидрид (напр., хлорангидрид N-ацетил- или N-бензоил-индолил-3-пропионовой к-ты) и циклизуют обработкой $AlCl_3$ в N-ацил (напр., ацетил или бензоил)- 5 -кето-1,2,2a,3,4,5-гексагидробенз(*c, d*)индол (III). Взаимодействием III с эфиром хлоруксусной к-ты по р-ции Дарцена получают глицидный эфир [напр., этиловый эфир β-5-(N-бензоил-1,2,2a,3,4,5-гексагидробенз(*c, d*)индолил)-глицидной к-ты], который гидролизуют до Na-соли глицидной к-ты; р-цией последней с пербромидом бромгидрата пиридина и последующей обработкой полученного бромальдегида семикарбазидом получают семикарбазон N-ацил (напр., ацетил или бензоил)-5-формил-1,2,2a,3-тетрагидробенз (*c, d*) индола, из которого перегонкой с пировиноградной к-той получают N-ацил (напр., N-бензоил)-5-формил-1,2,2a,3-тетрагидробенз(*c, d*)индол, а последний обработкой $NH_2OH \cdot HCl$ превращают в соответствующий оксим [напр., оксим N-бензоил-5-формил-1,2,2a,3-тетрагидробенз(*c, d*)индола]. Взаимодействием III с α-галоидалкилцианидом (напр., α-хлорпропионитрилом, α-хлорбутиронитрилом или α-хлоркапронитрилом) по р-ции Дарцена получают соответствующий глицидонитрил [напр., α-метил-β-5(N-бензоил-1,2,2a,3,4,5-гексагидробенз(*c, d*)индолил)-глицидонитрил], который обрабатывают HCl с образованием, напр., N-бензоил-5-ацетил-5-хлор-1,2,2a,3,4,5-гексагидробенз(*c, d*) индолциангидрина, образующего при нагревании с коллидином N-бензоил- 5 -ацетил-1,2,2a,3-тетрагидробенз(*c, d*)индол. Взаимодействием III с алкиловым эфиром галоидуксусной к-ты (напр., $BrCH_2COOCH_3$ или $BrCH_2COOC_2H_5$) и активированным Zn получают, напр., N-бензоил-5-окси-5-карбометоксиметил (или карбэтоксиметил)-1,2-2a,3,4,5-гексагидробенз(*c, d*)индол, который при нагревании с HCOOH дает соответствующий N-бензоил-5-карбометоксиметил (или карбэтоксиметил)-1,2,2a,3-тетрагидробенз(*c, d*)индол, последующим гидролизом которого спирт. NaOH получают N-бензоил-5-карбоксиметил-1,2,2a,3-тетрагидробенз(*c, d*)индол. Описано кратко получение лизергиновой и норлизергиновой к-т с применением бенз(*c, d*)индолинов в качестве исходных в-в. В. Уфимцев

12289 П. 7-Оксипропилтеофиллины. Райс (7-hydroxyrpropyl theophylline derivatives and production thereof. Rice Robb V.) [Gan's Chemical Works, Inc.]. Пат. США 2715125, 9.08.55

Хорошо растворимые в воде, устойчивые и нейтр. производные теофиллина, пригодные для парентерального введения и для приема внутрь общей ф-лы:

$$\begin{array}{l} N(CH_3)COC - \quad NCH_2CHR' \\ | \qquad\qquad \| \qquad\quad \diagdown \qquad \diagdown \\ CON(CH_3)-C-N-CHR''CH_2 \end{array}$$

(R′ — H, а R″ — OH и наоборот) получают обработкой 1-го *моль-экв* теофиллина 1,05—1,5 *моль-экв* моногалоидированного пропанола и 1,05—1,5 *моль-экв* гидроокиси щел. металла в воде. Г. Швехгеймер

12290 П. Обработка веществ, обладающих Е-витаминной активностью. Уэйслер (Treatment of vitamin E-active material. Weisler Leonard) [Eastman Kodak Co.]. Канадск. пат. 511561, 511562, 5.04.55

Патентуется способ увеличения Е-витаминной активности соединений ряда токоферола (I), имеющих не менее одного атома H в бензольном цикле (β-I, γ-I и δ-I), посредством введения в молекулу I низшего алкильного радикала. Взаимодействием I с низшим альдегидом (напр., HCHO) в присутствии щел. катализатора, способного образовать в водн. р-ре гидроксильные ионы, получают оксиальные производные, после чего оксиалкильную группу восстанавливают в алкильную группу. Таким способом вводят алкильный радикал (напр., CH_3— через $HOCH_2$—) в положение 5 γ-I и в положения 5 и 7 δ-I (Пат. 511561).

Патентуются соединения хроманового ряда, отличающиеся от токоферола характером замещения в ароматич. цикле, напр. 6-окси-8-метилпроизводные, замещ. в положениях 5 и 7 низшими оксиалкильными радикалами; 6-окси-8-метилпроизводные, имеющие в положении 5 и 7 низший оксиалкильный радикал и в метаположении к нему (соответственно в положениях 7 или 5) — атом H или CH_3-группу; 7-окси-8-метилпроизводные, имеющие в положении 5 метилольный радикал и в положении 6 тот же радикал или CH_3-группу. (Пат. 511562). А. Травин

12291 П. Способ получения растворимого в воде производного рутина. Сакиами (水溶性ルチン化合物の製造法. 崎浴幾雄) [裝田藥品工業株式會社, Такэда якухин когё кабусики кайся]. Японск. пат. 1285, 11.03.54

Реакцией рутина при нагревании с водн. р-ром ронгалита получают легко растворимое в воде его производное ф-лы (I) (R — остаток рамноглюкозида).

HOSOCH₂, HO, OH, OR, =O, OH, OH — I

К 10 *г* рутина прибавляют р-р 15 *г* ронгалита в 30 *мл* воды и кипятят 10 мин. до получения почти прозрачного р-ра. Горячий р-р обесцвечивают прибавлением 2 *г* активированного угля, фильтруют и прибавлением к охлажд. фильтрату 50 *мл* CH_3OH отделяют осадок побочных в-в. Метанольный фильтрат отделяют, прибавляют C_2H_5OH, размешивают до образования твердого осадка, который отфильтровывают, промывают C_2H_5OH, размешивают с 30 *мл* CH_3COOH, оставляют на 16 час. при 0° и отфильтровывают. Полученный осадок растворяют в небольшом кол-ве воды, фильтруют и прибавлением к фильтрату C_2H_5OH осаждают желтый осадок I, который отсасывают и сушат в вакууме, выход 9 *г*. В. Уфимцев

12292 П. Препарат протанемонина в устойчивой и терапевтически полноценной форме. Клаус (Verfahren zur Gewinnung therapeutisch wertvoller, haltbarer Protaneomoninpräparate. Klaus) [Hermes Fabrik pharm. Präparate Franz Gradinger K. G.]. Пат. ФРГ 932980, 12.09.55

Указанный препарат протанемонина (I) получают путем экстракции растения органич. р-рителями и добавления органич. к-т (до pH ниже 3,3) для стабилизации р-ра. Свежеубранное растение измельчают, тотчас же обрабатывают эфиром (II), последний оттоня-

ют при т-ре $< 40°$, остаток растворяют в равном кол-ве спирта, разбавляют водой, декантируют, насыщают NaCl, еще раз отделяют прозрачный р-р от балласта и извлекают **II**. После удаления II (при т-ре $< 40°$) и спирта (в вакууме) получают **I** в виде масла с т. кип. 89—90°; его растворяют в 10-кратном кол-ве спирта и к р-ру прибавляют при $\sim 20°$ и хорошем размешивании 98%-ную HCOOH (**III**) в кол-ве 1% (по объему). Вместо III для стабилизации могут быть применены другие одноосновные алифатич. к-ты и особенно многоосновные оксикислоты (яблочная и др.). Терапевтич. действие приготовленного таким образом препарата I почти не изменяется через 6 месяцев. Препарат может быть применен непосредственно в виде р-ра, а также в мазях и порошках. С успехом может быть использовано также твердое в-во, получаемое при упаривании стабилизированного спирт. р-ра **I**. А. Травин

12293 П. Получение фитиновой кислоты (Preparation of phytic acid) [Corn Products Refining Co.]. Англ. пат. 737279, 21.09.55

Водные р-ры фитиновой к-ты (**I**) получают в результате взаимодействия водн. шлама фитатов (**II**) Ca, Mg или Ca-Mg, или их смесей с катионообменной смолой в водородном цикле для того, чтобы сделать растворимой основную часть **II**. Дополнительное эквивалентное кол-во II растворяют в р-ре I до получения pH 3—4; р-р фильтруют и пропускают через колонку со смолой. Процесс продолжается с частичной рециклизацией водн. I для растворения свежих кол-в II. Или водн. шламмы II сперва частично переводят в р-р прибавлением HCl, H_2SO_4, CH_3COOH или HNO_3 — к-ты до pH 3—4; р-р фильтруют, фильтрат нейтрализуют, чтобы вновь осадить II, который выделяют и обрабатывают как водн. шламм, или после растворения в водн. I с регенерированной ионообменной смолой (напр., сульфонированный полистирол и угольные смолы). Установлено, что прибавление 0,1—0,5% хлорита Na, HNO_3 или $NaNO_3$ может оказаться эффективным как мера предупреждения окрашивания конц. водн. р-ров I при хранении. Поэтому в случае применения метода частичного растворения с помощью HNO_3 не следует удалять весь $NaNO_3$ из конечного продукта, поскольку это в-во может защитить от окрашивания. Л. Михельсон

12294 П. Способ получения активных при лечении язв желудка и кишечника безвредных препаратов солодкового корня. Клоза (Verfahren zur Herstellung eines gegen Magen- und Darmgeschwüre wirksamen, aber unschädlichen Succus-Liquiritiae-Präparates. Klosa Josef) [Asal Fabrik biologischer und pharmazeutischer Präparate Rudolf Hobl]. Пат. ФРГ 948908, 6.09.56

Для получения препаратов солодкового корня (СК), практически свободных от побочных действий, напр. не вызывающих отеков, патентуется обработка водн. р-ра СК белой глиной (БГ) и желатиной (Ж) в соотношениях 8—10 ч. СК, 5—6 ч. БГ и 0,5—1,2 ч. Ж. БГ адсорбирует смолистые примеси СК, вызывающие побочное действие, Ж усиливает адсорбирующее действие БГ и способствует растворению неадсорбированных частей СК. Препараты СК, не обработанные БГ, как показали опыты на животных, в 15—25 раз ядовитее. Пример. 9 *кг* СК и 1 *кг* Ж растворяют в 7,5—8 *л* воды при 60—80°, к р-ру прибавляют при размешивании в течение 2 час. 6 *кг* БГ, размешивают еще 20—60 мин. и перерабатывают в гранулят добавлением наполнителей, напр. смеси 12 *кг* БГ, 10—12 *кг* маисовой муки, 3—4 *кг* $NaHCO_3$ и 3 *кг* $MgSO_4$. К препарату можно добавлять другие в-ва, напр. ферменты или синтетич. спазмолитики. Н. Эвергетова

12295 П. Способ обогащения туберкулоцидных веществ. Хессе, Ренкхофф, Имхаузен, Рудольф (Verfahren zur Anreicherung tuberculocider Wirkstoffe. Hesse Erich, Renckhoff Gustav, Imhausen Karl-Heinz, Rudolph Walter) [Imhausen & Co. G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 923738, 21.02.55

Из антибиотически действующих экстрактов *Escherichia coli* удаляют высокомолекулярные жирные к-ты, в особенности пальмитиновую к-ту. 20 *г* экстракта из кишечной палочки, полученного извлечением эфиром из высушенного в вакууме порошка бактериальной массы, дает еще верное действие против туберкулезных бактерий в разведении 1 : 10 000. После вымораживания и отделения кристаллич. части получают 3—4 *г* масла с активностью в разведении 1 : 50 000. При извлечении эфиром высушенных в вакууме не выше 40° человеческих фекалий получают кристаллизующееся масло, обладающее противотуберкулезной активностью, удваивающейся после отделения кристалов пальмитиновой к-ты. О. Магидсон

12296 П. Терапевтически действующие вещества из организмов *Crustacea* и *Myriapoda*. Власопулос, Логотетис (Verfahren zur Gewinnung eines therapeutisch wirksamen Stoffes aus Organismen der Klasse Crustacea und Myriapoda. Vlassopoulos Vlassios, Logothetis Minas). Пат. ФРГ 948735, 6.09.56

Активные против проказы в-ва получают из организмов (О) указанных классов, подкласса *Isopoda* (штамм *Arthropoda*), состоящих из *Oniscus murarius*, *Porcello scaber* и *Armadillidium officinarum*, а также из О рода *Anilocra physeodes* или семейства *Clomeris marginata* (подкласс *Diplopoda*) извлечением водн. или органич. р-рителями. Извлеченный остаток может быть подвергнут слабощел. водн. обработке и вылит в спирт, выпавшие в-ва отделены, а фильтрат сгущен, или же обрабатывают фильтрат ацетоном или эфиром, отделяют осадок, а из фильтрата выделяют активное в-во. Так настаивают несколько дней указанные О на половинном от веса О кол-ве холодного хлороформа. Образуется коричневатый маслянистый всплывающий слой, который отделяют. По удалении хлороформа и растворении остатка в воде получают активный материал с 98,87% H_2O и 1,13% сухого остатка. Водн. извлечение с pH 7,6—8,6 смешивают с 6—7-кратным объемом 96% спирта, отделяют осадок, его растворяют в воде и снова осаждают спиртом, после 3-го осаждения объединяют фильтраты и концентрируют при 30—40° в вакууме, обрабатывают 6—9 объемами смеси безводн. ацетона и эфира, при этом выпадают пептиды и аминокислоты. Из конц. фильтрата смесью ацетона и эфира выделяют сильно гигроскопич. активное в-во, которое длительно сушат в вакуум-эксикаторе. Из фильтрата получают еще некоторое кол-во активного в-ва. По другому способу после пропитывания половинным по весу кол-вом хлороформа, О отжимают экстракт и высушивают его при 70°. Получают коричневое аморфное в-во состава (в %): C 38,7, H 6,9, N 6,7, Cl 3,1, S 1,3, Fe 0,33, Cu 0,04, Zn 0,01, P 0,55, золы 21,2. Из активного в-ва приготовляют таблетки, мази и водн. инъекционные р-ры и дисперсии. О. Магидсон

12297 П. Выделение инсулина (Method for the recovery of insulin) [National Research Development Corp]. Англ. пат. 735517, 24.08.55

Инсулин (**I**) из водн. р-ров или суспензий выделяют противоточной экстракцией или хроматографич. разделением. Применяемая для извлечения I смесь, способная разделяться на 2 фазы и имеющая pH 2—4 или 6—8,5, состоит из воды, эфира моно- или диэтиленгликоля и неорганич. соли (NaH_2PO_4 и др.), взятых в таком соотношении, при котором каждая из двух фаз содержит максимально возможное кол-во воды; коэф

распределения I между фазами лежит в пределах 5:1—20:1. При хроматографич. разделении одну из этих фаз фиксируют на силикатном материале (напр., кизельгуре); в том случае, когда эта фаза состоит главным образом из органич. р-рителя, кизельгур обрабатывают силаном (напр., дихлордиметилсиланом). Указанная двухфазная система состоит, напр. из воды, моноэтилового (II) или монобутилового (III) эфира этиленгликоля (при соотношении 2:1) и 5-молярного водн. р-ра NaH_2PO_4; прибавлением H_3PO_4 pH системы доводят до 3; если применяют смесь II и III, кол-во II не должно превышать 80%. А. Травин

12298 П. Способ получения высокоактивных препаратов адренокортикотропного гормона из передней доли гипофиза. Шефер (Verfahren zur Herstellung hochaktiver Präparate des adrenocorticotropen Hormons des Hypophysenvorderlappens. Schäfer Gerhard). Пат. ГДР 12547, 2.01.57

Высокоактивный препарат адренокортикотропного гормона (АКТГ) получают из р-ра неочищ. гормона адсорбцией на оксицеллюлозе с последующим вымыванием HCl-к-той и осаждением ацетоном (А). Измельчают 0,5 *кг* свежего замороженного гипофиза свиньи, взбалтывают с 2 *л* А, 0,25 *л* воды и 50 *мл* конц. HCl, вносят твердую CO_2, пока т-ра не снизится до —20, —25°, после чего за 20 мин. нагревают до +20° и перемешивают 1 час. После фильтрации остаток еще раз обрабатывают 1 час 1 *л* 80%-ного А. Соединенные экстракты вливают при —5° в 15 *л* А, осадок тщательно промывают А, сушат в вакууме; получают 16 *г* порошка с активностью 0,5 *ед/мг*. Последний растворяют в 500 *мл* 0,1 молярного р-ра CH_3COOH, устанавливают pH 3—4, к р-ру прибавляют 1,5 *г* оксицеллюлозы (I) с содержанием карбоксила 11—12%, перемешивают при 20° 24 часа, отфильтровывают, тщательно промывают 0,1 моля CH_3COOH и водой. Р-р вторично обрабатывают 0,8 *г* I. Соединенные I суспендируют в 250 *мл* 0,1 молярной HCl и интенсивно перемешивают 12 час., отфильтровывают и выливают в 12-кратное кол-во охлажденного до —5° А и центрифугуют осадок, промывают многократно абс. ацетоном и сушат в вакууме. Выход 0,29 *г*, активность 25 *ед/мг*, всего 7250 ед., или 90,6% от содержания в неочищ. АКТГ. О. Магидсон

12299 П. Очистка дезоксихолевой кислоты от загрязнения холевой кислотой (Process for purifying desoxycholic acid from contaminating cholic acid) [Armour and Co]. Англ. пат. 716670, 13.10.54

Дезоксихолевую к-ту растворяют в смеси метилэтилкетона с водой, устанавливая конц-ию, при которой происходит разделение на 2 слоя: верхний, богатый метилэтилкетоном, в котором находится почти вся холевая к-та, и нижний, главным образом водный, из которого кристаллизуется дезоксихолевая к-та. О. Магидсон

12300 П. Стероиды (Steroids) [Pfizer & Co., Inc., C.]. Англ. пат. 729759, 4.05.55

Для получения циклопентанофенантреновых соединений общей ф-лы (I) (R — M, алкил или ацил, R'—CHO-ацил или —HCHO), а также мононенасыщ. в ядре 3-окси-, 3-алкокси- или 3-ацилокси-Δ^7-стероидов, содержащих заместитель CH_3—(CH—)—CHO в положении 17, избирательно окисляют озоном мононенасыщ. в ядре Δ^7-стероид с 22,23-алкенильной группой при C_{17} (лучше в инертном р-рителе), с последующим восстановительным разложением образовавшегося озонида в C_{17}-альдегид. Далее можно ацилированием полученного C_{17}-альдегида получить энольный эфир, и окислением его озоном — 20-кетон, или окислением альдегида CrO_3 в H_2SO_4 — соответствующую карбоновую к-ту. В качестве соединений с 22,23-алкенилом при C_{17} применяют 5-дигидроэргостерин, α-спинастерин и их простые и сложные эфиры (ацетат, пропионат и бензоат). Р-цию с озоном ведут в инертном р-рителе: хлороформе или хлористом метилене в присутствии третичного основания: пиридина, хинолина или триэтиламина. Т-ра р-ции может доходить до —80°, но рекомендуется 0°. Озонид подвергают восстановительному расщеплению с помощью CH_3COOH и Zn-пыли. Описано также получение сложных эфиров к-т, полученных из альдегидов. В примерах описано получение 3β-ацетоксибиснор-*алло*-Δ^7-холенового альдегида и его семикарбазона, энолацетата 3β-ацетоксибиснор-*алло*-Δ^7-холенового альдегида, 3β-ацетокси-*алло*-Δ^7-прегненона-20 и его семикарбазона, и 3β-ацетоксибиснор-*алло*-Δ^7-холеновой к-ты. Л. Михельсон

12301 П. Способ получения новых эфиров стероидного ряда и соединения, полученные по этому способу. Рейхштейн (Procédé de préparation de nouveaux esters de la série des stéroides et composés obtenus par ce procédé. Reichstein Tadéus). Франц. пат. 1110904, 20.02.56

Предлагается получать эфиры по 11-OH-группе с CF_3COOH или ее производными; 11-трифторуксусные эфиры легко омыляются, не затрагивая при этом другие чувствительные функции стероидной молекулы. В 10 объемн. ч. абс. диоксана растворяют 0,7 ч. метилового эфира Δ^4-3-кето-11α-оксиэтиохоленовой к-ты, прибавляют 1 объемн. ч. $(CF_3CO)_2O$, выдерживают 30 мин. при 22°, разбавляют смесью хлороформ + эфир (1:3), промывают водой, р-ром соды, водой и после сушки Na_2SO_4 и отгонки р-рителя получают 0,96 ч. метилового эфира Δ^4-3-кето-11α-трифторацетоксиэтиохоленовой к-ты (I), который растворяют в бензоле, фильтруют через малое кол-во Al_2O_3; т-ра плавления I 116—117° (из эф. + петр. эф.), $[\alpha]^{20}D$ +118° (*c* 1,241; хлф.). Аналогично трифторацетилируют свободную к-ту, а затем метилируют CH_2N_2. Для превращения к-ты I в 21-моноацетат 11-эпикортикостерона растворяют 0,82 ч. I к-ты в 20 объемн. ч. абс. бзл., прибавляют при 5° 3 объемн. ч. хлористого оксалила в 80 объемн. ч. абс. бзл. и выдерживают 20 мин. при 20°. После выпаривания в вакууме остаток растворяют в 40 ч. бзл. и вводят в охлажденный до 0° р-р 2 ч. CH_2N_2 в 100 объемн. ч. абс. эфира, выдерживают 1,5 часа при 22°. Выпаривают в вакууме, хроматографируют на 20 ч. Al_2O_3, растворяют в 80 объем. CH_3OH 0,65 ч. смолы, вымытой из адсорбата бзл. и смесью бзл. + + эф., прибавляют 2 ч. $KHCO_3$ в 40 ч. H_2O и оставляют на 2 дня при 22°. Затем отгоняют в вакууме CH_3OH, а остаток обрабатывают смесью хлороформ-эфир (1:3). Экстракт промывают H_2O, сушат Na_2SO_4 и после отгонки в вакууме получают 0,45 ч. 11α-окси-21-диазопрогестерона (II), т. пл. 135—137°. Нагревают 1/2 часа при 100—105° 0,4 ч. II с 10 ч. CH_3COOH, после отгонки в вакууме, растворении остатка в бзл., фильтровании через Al_2O_3, выпаривании и кристаллизации из ацетона + эфир выделяют 21-моноацетат 11-эпикортикостерона, т. пл. 156—160°. Аналогично из метилового эфира 3β,11β-диоксиэтиоаллохолановой к-ты и $(CF_3CO)_2O$ получают метиловый эфир 3β,11β-дитрифторацетоксиэтиоаллохолановой к-ты, т. пл. 132—134°, $[\alpha]^{20}D$ +55,4° (*c* 1,715; хлф.). Для дробного омыления растворяют 0,51 ч. полученного метилового эфира в 80 объемн. ч. CH_3OH, прибавляют 2 ч. $KHCO_3$ в 60 ч. воды и оставляют при 20° на 2 дня, удаляют в вакууме CH_3OH и извлекают эфиром. Выделяют метиловый эфир 3β-окси-11β-трифторацето-

ксиэтиоаллохолановой к-ты, т. пл. 124—126°. При действии на 1,02 ч. 3β-ацетокси-11β-оксиэтиоаллохолановой к-ты смеси 10 объемов пиридина + 5 объемов $(CF_3CO)_2O$ в течение 4 час. при 24° с последующей обработкой 10 объемами диоксана + 5 объемов H_2O образуется 3β-ацетокси-11β-трифторацетоксиэтиоаллохолановая к-та, которую превращают в 3β, 21-диацететокси-11β-окси-20-кето-аллопрегнан (т. пл. 170—172°) через диазокетон, омыление ацилоксигрупп и нагревание с CH_3COOH. Аналогично получают Δ^4-11β-трифторацетокси-3-кетоэтиохоленовую к-ту, 1,6 ч. которой превращают в диазокетон, последний растворяют в 40 объемах CH_3OH, прибавляют 1,6 ч. K_2CO_3 в 16 ч. H_2O и оставляют в запаянной трубке на 16 час. при 22°. После разбавления водой, отгонки в вакууме CH_3OH, извлекают смесью (1 : 3) хлф. + эф., получают 11β-окси-21-диазопрогестерон. Нагревают 0,7 ч. последнего с 5 объемами CH_3COOH и хроматографируют на 20 ч. Al_2O_3, вымывают бзл. + эф. и выкристаллизовывают из ацетона + эф. + петр. эф. 21-моноацетат кортикостерона, т. пл. 141—142°. При 3-фторацетилировании Δ^4-11β,17α-диокси-21-ацетокси-3,20-дикетопрегнена при 20° 16 час. в диоксане получают аналогично Δ^4-17α-окси-11β-трифторацетокси-21-ацетокси-3,20-дикетопрегнен (III) $[\alpha]^{25}D$ +134,3° (*c* 1,571; хлф.). Соответственно из 3α,11β,17α-триокси-20-кетопрегнана образуется 3α,11β,17α-трифторацетокси-20-кетопрегнан, который $KHCO_3$ в водн. метаноле омыляют в 3α,17α-диокси-11β-трифторацетокси-20-кетопрегнан. Его бромируют в положении 21 и ацетоксилированием превращают в 3α,17α-диокси-11β-трифторацетокси-21-ацетокси-20-кетопрегнан. Последний при окислении N-бромсукцинимидом или CrO_3 образует 17α-окси-11β-трифторацетокси-21-ацетокси-3,20-дикетопрегнан. Бромируя его в положении 4, отщепляя HBr и переводя через семикарбазон, получают III, при омылении последнего K_2CO_3 в водн. CH_3OH образуется Δ^4-11β,17α, 21-триокси-3,20-дикетопрегнен, т. пл. 220°, $[\alpha]D$ = +167°. О. Магидсон

12302 П. Прегнаны и способ их получения. **Бергстейн, Ленхард** (Pregnanes and method of preparing the same. Bernstein Seymour, Lenhard Robert H.) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2742461, 17.04.56

Патентуется прегнан-5α,11β,17α,21-тетрол-дион-3,20 (I), в котором 3,20 CO-группы защищены низшим алкиленкеталем, а OH в положении 21 может быть этерифицирован низшей алифатич. к-той. Оставляют на 5 дней 6,23 *г* 3,20-бисэтиленкеталя Δ^5-прегнен-11β,17α,21-триол-3,20-дион-21-ацетата (II) (бисэтиленкеталь ацетата гидрокортизона) в 30 *мл* хлороформа с 1,9 *г* надбензойной к-ты (III) в 66 *мл* этилацетата (Э) при 20°. Прибавляют еще Э, промывают несколько раз 5%-ным р-ром KOH, затем насыщ. р-ром NaCl и водой; после высушивания над $MgSO_4$ и отгонки р-рителя кристаллич. осадок растворяют в 250 *мл* тетрагидрофурана + 50 *мл* эфира, вносят 3 *г* $LiAlH_4$ и кипятят 4 часа. После обычной обработки и отгонки р-рителя остаток ацилируют 7,5 *мл* $(CH_3CO)_2O$ в 15 *мл* пиридина 4 дня при 20°, вливают в лед. воду и извлекают Э. После обработки получают 2,35 *г* с т. пл. 207—227° (из ацетона + петр. эф.). Р-р его в 200 *мл* бензола хроматографируют в колонне с 120 *г* SiO_2, вымывают 1 *л* ацетона + эфир и получают 0,97 *г* 3,20-бисэтиленкеталя прегнан-5α-11β,17α,21-тетрол-3,20-дион-21-ацетата (IV), т. пл. 231—233° (ацетон + петр. эф.), $[\alpha]^{24}D$ +4,1° (хлф.). Растворяют 3 *г* II в 18 *мл* хлороформа, прибавляют 1,27 *г* III в 25 *мл* Э, выдерживают 6 дней при 20°, выливают в 50 *мл* насыщ. р-ра Na_2CO_3 и извлекают Э. Экстракт промывают водой, сушат, выпаривают в вакууме. Остаток (3,2 *г*) растворяют в 40 *мл* 25% хлф. + бзл. и хроматографируют в колонне с 200 *г* Al_2O_3, вымывают 200 *мл* 50% хлф. + бзл., получают 300 *мг* кристаллов (фракция А), затем вымывают 400 *мл* 60% хлф. + бзл., получают 1,1 *г* кристаллов (фракция Б). Четыре перекристаллизации фракции А из ацетона + петр. эфира дали 138 *мг* 3,20-бисэтиленкеталя 21-ацетата прегнан-11β,17α,21-триол-3,20-дион-5β,6β-оксида, т. пл. 206—207°, $[\alpha]^{25}D$ +17° (хлф.). То же из фракции Б дает 440 *мг* 3,20-бисэтиленкеталя 21-ацетата прегнан-11β-,17α,21-триол-3,20-дион-5α,6α-оксида (V), т. пл. 259—261°, $[\alpha]^{25}D$ —39° (хлф.). Обработкой V $LiAlH_4$ получают 3,20-бисэтиленкеталь прегнан-15α,11β-17α,21-тетрол-3,20-диона (VI), т. пл. 258—261°. При ацетилировании VI $(CH_3CO)_2O$ + пиридин 72 часа при 20° образуется IV. При омылении IV кипячением с 2,5% KOH в спирте получен VI с т. пл. 261—264°, $[\alpha]^{25}D$ +6,5° (хлф.). Гидролизуют 0,42 *г* VI в 23 *мл* CH_3OH 10 мин. с 8,5% H_2SO_4, прибавляют H_2O и нейтрализуют $NaHCO_3$, насыщают NaCl и потиранием вызывают кристаллизацию, отделяют 0,12 *г* неочищ. прегнан-5α,11β,17α,21-тетрол-3,20-диона (VII), т. пл. 251,5—255°. Ацетоновые маточные р-ры и бзл. экстракт реакционной смеси выпаривают, остаток растворяют в 100 *мл* CH_3OH и 10 раз извлекают по 100 *мл* бзл. Водно-метанольный слой выпаривают в вакууме и после многих кристаллизаций из ацетона выделяют 53 *мг* чистого VII, т. пл. 261—264°, $[\alpha]^{24}D$ +75° (пиридин); дает положительную синюю тетразолиевую р-цию на α-кетольную группу. При ацетилировании 20 *мг* VII получают 14 *мг* VII-21-ацетата, т. пл. 241—244,5° (из ацетон + петр. эф.). О. Магидсон

12303 П. 14-метил-4-прегнен-3,20-дионы. **Хейсер, Ружичка** (Verfahren zur Herstellung von 14-Methyl-4-pregnen-3,20-dionen. Heusser Hans, Ruzicka Leopold) [CIBA A.-G.]. Пат. ФРГ 948418, 30.08.56

Ненасыщенные в положении 3(5) 3,14-диметил-норпрегнаны, имеющие в положении 20 одну свободную или функционально измененную окси- или кетогруппу, обрабатывают окислителями, способными расщеплять двойную связь между атомами C; полученные соединения замыкают в кольцо действием щел. средств, и свободную окси- или функционально измененную кетогруппу известными методами переводят в свободную кетогруппу. Р-р 407 *мг* 3,14-диметил-3(5)-А-норпрегнен-20-ол-11-она-20 (I) в 20 *мл* пиридина обрабатывают 300 *мг* четырехокиси осмия и оставляют на несколько дней при ~20°. Упаривают р-р в вакууме досуха, прибавляют к остатку смесь 10 *мл* бензола с 20 *мл* спирта, 5 *мл* воды, 2 *г* маннита и 1 *г* KOH и кипятят смесь несколько часов. При охлаждении смешивают с водой, экстрагируют эфиром, промывают водой, упаривают высушенный эфирный экстракт и хроматографируют остаток на Al_2O_3. Полученный после элюирования бензол-эфиром гликоль окисляют в смеси 10 *мл* хлороформа с 10 *мл* CH_3COOH при ~20° тетраацетатом свинца. Отделенный продукт окисления растворяют в 35 *мл* диоксана и к р-ру прибавляют 3,5 *г* KOH в 35 *мл* воды. При-бавлением воды и экстракцией эфиром выделяют продукт р-ции и очищают хроматографированием на Al_2O_3. 100 *мг* 20-оксисоединения обрабатывают 50 *мг* CrO_3 в 95%-ной CH_3COOH. По прибавлении воды р-ра сульфита Na реакционную смесь экстрагируют эфиром и эфирный р-р промывают, сушат и упаривают. Полученный 14-метил-11-кетопрогестрон имеет т. пл. 233—235°, $[\alpha]D$ +302° (*c* = 1,30, хлф.).

Л. Михо[illegible]

12304 П. Полигидрофенантреновые соединения (Polyhydrophenanthrene compounds) [Merck and Co., Inc.]. Англ. пат. 736307, 7.09.55

7-Кето-4b-метил-1,2,3,4,4a,4b,5,6,7,9,10,10a-додекагидрофенантрен-1,4-диол ф-лы I: получают нагреванием в присутствии сильного органич. или неорганич. основания 5-метил-6-кето-пергидронафталин-1,4-диола с метилвинилкетоном. Метилвинилкетон может быть получен действием щел. агента на метил-β-замещ.-этилкетон общей ф-лы $CH_3COCH_2CH_2Z$, где $Z=R_2N$—, RS—, RSO—, RSO_2—, RO— или X (R — алкил или арил; X — галоид). Обычно берут третичные амины ф-лы $CH_3COCH_2CH_2NR_2$, и четвертичные соли их, в частности галоидную соль N-(3-кетобутил)-N,N,N-триалкиламмония, напр. йодистый N-(3-кетобутил)-N,N-диэтил-N-метиламмоний. В качестве оснований применяют (NaOH или KOH), четвертичные аммониевые основания (бензилтриметиламмонийоксид, или холин), амиды щел. металлов ($NaNH_2$), и алкоголяты щел. металлов. Р-цию ведут в полярной среде (вода, низший алифатич. спирт: метанол, этанол или изопропанол, диэтиловый эфир или тетрагидрофуран или применяют смесь двух или трех смешивающихся полярных жидкостей). Л. Михельсон

12305 П. Бензолсульфонилбензиламиновые соли пенициллина. Джонсон (Benzenesulfonylbenzylamine salts of penicillin. Johnson David Aaron) [Bristol Lab. Inc.]. Пат. США 2744895, 8.05.56

Указанные соли имеют ф-лу $(4,4'\text{-}RC_6H_4SO_2\text{—}C_6H_4CH_2NR^1R'')_n \cdot P$ (I), где P — пенициллин (к-та); R — H или $CH_2NR'R''$; R′ — алкил, арил или аралкил; R″ — H, алкил, арил или аралкил; или NR′R″ — пиперидил, пипеколил, морфолил, пирролидил или N′ — алкилпиперазил; *n* — 1 или 2 (по числу атомов азота в катионе). К суспензии 0,5 моля $4\text{-}CH_3C_6H_4SO_2C_6H_5$ (II) в 500 *мл* CCl_4, освещаемой погруженной лампой, каплями прибавляют при кипении 0,5 моля Br_2, фильтруют и охлаждают; получают $4\text{-}BrCH_2C_6H_4SO_2C_6H_5$ (III), выход 81%, т. пл. 116,5—118° (из *изо*-C_3H_7OH). Смесь 0,1 моля III, 0,21 моля $CH_3C(CH_3)_2CH_2C(CH_3)_2NH_2$ (IV) и 150 *мл* толуола кипятят 2 часа, отделяют хлоргидрат IV, к фильтрату прибавляют 75 *мл* 3 н. HCl и размешивают при ~ 0°; получают хлоргидрат $4\text{-}CH_3C(CH_3)_2CH_2C(CH_3)_2NH\text{—}CH_2C_6H_4SO_2C_6H_5$ (V, основание Va), выход 65%, т. пл. 250—252° (разл., из сп.); прибавлением CH_3COOH к эфирному р-ру Va получают ацетат, т. пл. 134—135° (из бзл.). Аналогично из II и Br_2 в нитробензоле $(CH_3)_3CNH_2$ получают $4\text{-}(CH_3)_3CNHCH_2C_6H_4SO_2C_6H_5$ (VI), выход 85%, т-ра плавления хлоргидрата > 300° (из *изо*-C_3H_7OH). К р-ру 0,15 моля $4\text{-}OHCC_6H_4SO_2C_6H_5$ в 150 *мл* CH_3OH, прибавляют 0,165 моля $C_6H_5CH_2NH_2$ (VII); получают $4\text{-}C_6H_5CH_2N{=}CHC_6H_4SO_2C_6H_5$ (VIII), выход 82,5%, т. пл. 151—151,5° (из *изо*-C_3H_7OH). Из VIII гидрированием над скелетным Ni получают $4\text{-}C_6H_5\text{—}CH_2NHCH_2C_6H_4\text{-}SO_2C_6H_5$ (IX), выход 88%; хлоргидрат т. пл. ~ 203—204,5° (из 90%-ного *изо*-C_3H_7OH и водн. CH_3OH). Смесь 0,1 моля $4,4'\text{-}OHCC_6H_4SO_2C_6H_4\text{—}CHO \cdot 1{,}5H_2O$, 200 *мл* CH_3OH и 0,22 моля VII нагревают 15 мин. при ~ 100°; получают $SO_2(C_6H_5CH{=}NCH_2C_6H_5)_2$ (X), выход 88,5%. Из X гидрированием получают $SO_2(C_6H_5CH_2\text{-}NHCH_2C_6H_5)_2$ (XI), выход 71,5%, т. пл. дихлоргидрата > 300° (разл.); диацетат XI, т. пл. 133—135° (из толуола). К р-ру 0,01 моля K-соли пенициллина G (XII) в 100 *мл* воды прибавляют р-р 0,01 моля V в 100 *мл* 50%-ного ацетона; получают I (R = R′ = H, R″ — $CH_3C(CH_3)_2CH_2C(CH_3)_2$, *n* — 1) (Ia), выход 89%, т. пл. 154—157° (разл.); при кристаллизации Ia из водн. ацетона получают $Ia \cdot H_2O$, т. пл. 150—152° (разл.). В близких условиях, из XII с VI, IX и XI, получают соответственно следующие I (указаны R, R′, R″, *n*, выход в %, т. пл. в °C): H, H, $(CH_3)_3C$, 1, 91,5, 153—155 (разл.); H, H, $C_6H_5CH_2$ (дигидрат), 1, 91, —; $C_6H_5CH_2NHCH_2$, H, $C_6H_5CH_2$ (дигидрат), 2, 89, 140—145 (разл.). Кроме XII, для получения аналогичных соединений применяются соли других пенициллинов (F, X, дигидро-F, O, BT, K) или их смеси. Препараты предназначены для терапевтич. целей и как стимуляторы роста. А. Травин

12306 П. Антибиотики в питательных средах. Пенсак (Antibiotic feed supplement. Pensack Joseph M.) [Commercial Solvents Corp.]. Пат. США 2723198, 8.11.55

Патентуется применение бацитрацина и соли пенициллина с N-метил-(2-окси-1,2-дифенилэтил)-амином в питательных средах. А. Травин

12307 П. Получение устойчивых инъекционных растворов хлоргидрата метил-*бис*-β-хлорэтиламина. Фибёк (Verfahren zur Herstellung von haltbaren Injektionlösungen des Chlorhydrates de Methyl-bis-β-chloäthylamins. Vieböck Franz) [Emil Bertalanffy]. Пат. ФРГ 929573, 30.06.55

Устойчивость р-ров хлоргидрата метил-*бис*-β-хлорэтиламина (I) достигается установкой pH р-ра на 2, что производится прибавлением к-т, преимущественно HCl или нагреванием р-ра с NaCl, пока pH не будет 2. Кислые р-ры I можно разбавлять р-рами декстрозы, левулёзы или NaCl. Так, 0,5 или 1 *г* I растворяют в 99,5 *г* 0,02—0,005 н. соляной к-ты и в стерильных условиях ампулируют. Или р-р 6 *мг* I и 10 *мг* NaCl в 1 *мл* воды ампулируют и нагревают 30 мин. при 100°, пока взятая проба не даст pH 2. Р-р теперь содержит 5 *мг* I и ~ 0,80 *мг* хлоргидрата метил-*бис*-этаноламина. Такие р-ры при 100-дневном хранении теряют не более 10% своего содержания и вызывают значительно меньше побочных действий (тошнота, рвота, понос), чем обычные. Указанные р-ры I применяют против лимфогрануломатоза. О. Магидсон

12308 П. Получение мягких мазей (Verfahren zur Herstellung von aufgelockerten Salben) [Merck und Co.]. ФРГ 932817, 8.09.55

Готовят мази из растительных слизей (C), которые разрыхляются под действием к-ты и карбоната щел. металла (I), с использованием сыворотки (II), которая взаимодействием с щел. карбонатом выделяет CO_2. Так, сухой порошок C хорошо перемешивают с порошком Na_2CO_3 и обрабатывают II или же дают C разбухать с II и в набухшую массу прибавляют I в порошке или в виде р-ра. К II перед ее добавлением, прибавляют к-ту с дезинфицирующей активностью, как, напр. борную к-ту, которая служит также для обогащения II к-той. Пример. 3 *г* порошка Na_2CO_3 хорошо перемешивают с 297 *г* траганта и заливают 10 *л* разб. II, содержащей 250 *г* борной к-ты и дают смеси разбухать для превращения в мазь.

Л. Михельсон

12309 П. Препарат противосудорожного действия, содержащий дифенилдигидро- или дифенилтетрагидроглиоксалинон-4. Гудман (Medicinal composition containing diphenyl dihydro or tetrahydroglyoxaline-4-one and method of producing anticonvulsant activity. Goodman Louis S.). Пат. США 2744852, 8.05.56

Указанный препарат в форме таблеток или желатиновых капсул содержит 0,1—0,6 *г* 5,5-дифенилтетрагидроглиоксалинона-4 (I) или 5,5-дифенил-$\Delta^{1,2}$-дигидроглиоксалинона-4 (II) или их солей и 0,025—0,2 *г* наполнителя или разбавителя; в качестве последних применяют, напр., крахмал (III), тальк (IV), лактозу (V), масло земляного ореха (VI), оливковое или сезамовое (VII) масло и воду. Для получения I и II, р-р 12,5 *г* бензила, 10 *г* тиомочевины в

250 *мл* спирта, содержащего 3 *г* KOH, кипятят 3 часа, разбавляют 1,5 *л* воды, фильтруют и фильтрат подкисляют 2 н. HCl; получают 5,5-дифенил-2-тиогидантоин (**VIII**), выход 17 *г*, т. пл. 234° (из сп.). Р-р 5 *г* **VIII** в 125 *мл* спирта кипятят 5 час. с 25 *г* скелетного Ni, фильтруют в горячем виде, упаривают до ~25 *мл* и прибавляют несколько капель воды; получают **I**, выход 3 *г*, т. пл. 183° (из CH_3OH). Р-р 10 *г* **I** в 300 *мл* теплой 0,7 н. HCl медленно прибавляют при размешивании к 400 *мл* 2 н. NaOH, разбавляют 600 *мл* воды, нагревают до 55°, прибавляют за 10 мин. при размешивании р-р 4 *г* $KMnO_4$ в 200 *мл* теплой воды, размешивают 5 мин., фильтруют, к теплому фильтрату прибавляют р-р 100 *г* CH_3COONa в 400 *мл* воды, охлаждают до 0° и подкисляют HCl (к-той) до pH 6—6,5; получают **II**, т. пл. 167,5—168,5° (из этилацетата). Предложены следующие смеси ингредиентов, предназначенные для одного приема (в *мг*): 350 **I** и 50 **V**; 200 **I**, 45 **III** и 5 **IV**; 100 **I** и 200 **VI**; 350 хлоргидрата **I** и 50 **V**; 350 **II** и 60 **V**; 225 **II** и 50 **III**; 350 сульфата **II** и 50 **V**; 500 **II** и 500 **VII**. А. Травин

12310 П. Противозачаточное средство. Клёссер (Mittel zur Verhütung der Empfängnis. Klösser Werner). Пат. ФРГ 930894, 28.07.55

К Na- или K-соли пальмитиновой, олеиновой, стеариновой к-ты, преимущественно в виде ядрового мыла, прибавляют смолистый остаток (I) от перегонки стеарина, а также небольшое кол-во терпентинного масла и растворимого стекла (РС). Напр., на 100 *кг* мыла берут 5 *кг* I, 3 *кг* терпентинного масла и немного РС. Холодным прессованием массе придают желаемую форму. О. Магидсон

12311 П. Долгодействующая дезинфекция наполнителей и закрепляющих веществ для зубной практики. **Кнаппвост** (Verfahren zur dauerhaften Desinfektion von zahnärztichen Füllungs und Befestigungsmaterialien. Knappwost Adolf). Пат. ФРГ 936060, 1.12.55

К указанным в-вам добавляют до 10% нормальных или основных щавелевокислых солей 1- или 2-валентной Cu. 1 *кг* порошка зубного цемента из фосфорнокислого Zn растирают в шаровой мельнице с 50 *г* сухой щавелевокислой соли 2-валентной Cu до получения однородной смеси. 1 *г* смеси растирают на стеклянной пластинке шпателем из пластмассы с 0,3 *г* обычной цементной жидкости. Полученный кашеобразный цемент применяется общепринятым способом для закрепления коронок, мостов и т. д. Л. Михельсон

12312 П. Упаковки лечебной грязи, пригодные для хранения и пересылки. **Хагедорн** (Verfahren zur Herstellung einer dauerhaften und versandfähigen Frischmoorpackung. Hagedorn Heinrich) [Güldenmoor — Vertrieb Bad Pyrmont]. Пат. ФРГ 926807, 25.04.55

Свежую лечебную грязь освобождают прессованием от избытка воды, удаляют неперегнившие растительные остатки и камни, размалывают (величина зерен 1—2 *мм*) и формуют в кубики. Последние высушивают в спец. установке так, чтобы поверхностный слой не был совершенно сухим. Для закрытия пор на поверхности кубики многократно погружают в парафин, сначала кипящий, затем при 60°. Для предохранения парафинового слоя (толщина которого достигает 1 *мм*) важно, чтобы т-ра кубиков и рабочего помещения лежала в пределах 18—20°. Покрытые парафином кубики упаковывают в целлофан и картон. А. Травин

См. также: Лекарств. в-ва: общие вопросы 4566Бх; **органич.** 11192, 11200, 11263, 11273, 11297, 11316, 11322, 11331, 11335, 11339; 5320Бх, 5361Бх, 5365Бх, 5376Бх, 5377Бх, 5396Бх, 5429Бх. Алкалоиды 11447, 11448; 4705Бх, 4707Бх, 5404Бх. Природные в-ва растит. происхожде-ния 5428Бх. Глюкозиды 11435. Витамины 11449, 1145 11474, 11500; 4120Бх, 4121Бх, 4166Бх, 4352Бх, 4357Бх, 4369Бх, 4374Бх, 4388Бх, 4464Бх, 4465Бх. Гормоны 1121 11430, 11435; 4126Бх, 4533Бх, 5014Бх, 5040Бх. Анти-биотики 11459—11461, 11483; 4556Бх, 4567Бх, 4576Бх, 4663Бх. Переработка природных продуктов 114 4096Бх, 4236Бх, 4244Бх, 4282Бх, 4350Бх, 4351Бх, 4584Бх, 4814Бх, 5362Бх, 5363Бх. Анализ 11050, 110 11079, 11080, 11081; 4180Бх

ПЕСТИЦИДЫ

Редакторы *Ю. А. Баскаков, Н. Н. Мельников*

12313. Химия на службе сельского хозяйства. Совре-менные средства защиты растений. II. Фунгициды. **Хольц** (Die Chemie hilft der Landwirtschaft. Die modernen Pflanzenschutzmittel II. Fungizide. Holz W.), Chem. Labor und Betrieb, 1957, 8, № 4, 148—15 (нем.)

Обзор. Дезинфектанты почвы, фунгициды и протра-вители семян, применяемые в с. х. Часть I см. РЖХим 1958, 2299. И. Мильштей

12314. Передвижение ГХЦГ из почвы, обработанной высокими дозами препарата перед посевом. **Лилли, Фейи** (Translocation of BHC from high-dosage soil treatments applied before planting. Lilly J. H., Fahey Jack E.), J. Econ. Entomol., 1956, 49, № 6, 815—818 (англ.)

Изучено перемещение ГХЦГ из почвы в наземн части бобов, подсолнуха, кукурузы, сорго и други культур. Почва, обработанная ГХЦГ (11,2—56 *кг/га*), анализировалась на содержание препарата колоримет-рически и спектрофотометрически. Зерно, выращенн на обработанных делянках, анализировалось биологи-чески с помощью мучных жуков (*Tribolium confusum* Duval). Установлено, что обработка почвы ГХЦГ н влияет на способность семян культур к прорастани Зерна, собранные с делянок, обработанных ГХЦ (56 *кг/га*), имели в год обработки и в последующ 3 года низкие, но заметные кол-ва ГХЦГ, а в зерн с делянок, обработанных ГХЦГ в дозе 11,2 *кг/га*, най-дены лишь следы инсектицида. Б. Аки

12315. Концентраты дустов ДДТ с местными напол-нителями — глиной и бентонитом для применени виде водных суспензий. **Нурмухамедов Ф.** Тр. Ташкентск. с.-х. ин-та, 1957, вып. 8, 113—118

Для получения 30%-ных концентратов дустов ДД пригодных для применения в виде водн. суспенз использованы наполнители — кувасайские глины огланлийский бентонит и стабилизирующие защ ные коллоиды — желатина, мыльный корень (I), точная барда (II), корень эремуруса и др. Скорост оседания водн. суспензий дустов ДДТ заметно умен шается с добавлением **I** и **II**, остальные добавки ме эффективны. Б. Аки

12316. Устойчивые рабочие эмульсии типа лари дов. **Зиглер** (A practical, long-lasting emulsion ty larvicide. Ziegler Louis W.), Mosquito New 1957, 17, № 2, 74—76 (англ.)

Длительно устойчивые рабочие эмульсии ДДТ д борьбы с москитами готовятся в обычных опрыски ющих аппаратах разбавлением водой смеси, содер щей концентрат ДДТ (30% ДДТ + 70% аромати нефтяного р-рителя) с уд. в. 1,04—1,12, 4% эмульга ра типа тритон X-151, X-161, X-171 и дизельное топ во уд. в. 0,852. Дизельное топливо добавляют в сме до достижения уд. в. 0,990—0,995. Полученные та путем эмульсии устойчивы в течение нескольк недель. Б. Аки

12317. Опрыскивания для борьбы с непарным шелкопрядом.— (Spray program against gypsy moth continuing despite protests.—), Agric. Chemicals, 1957, **12**, № 6, 49—50, 119 (англ.)

В США продолжается компания по истреблению непарного шелкопряда в больших масштабах. На проведение работ ассигновано ∼5 млн. долларов. Программа включает однократное опрыскивание ДДТ 12%-ным р-ром в дизельном топливе при расходе 9,4 *л/га* рабочего р-ра (1,12 *кг/га* ДДТ). Полагают, что такая обработка не будет представлять какой-либо опасности для людей, птиц, диких животных и рыб. Ю. Фадеев

12318. Препараты токсафена — современные инсектициды. III. Ленк (Toxaphen-Präparate, moderne Insektizide. III. Lenk J. J.), Prakt. Chem., 1957, **8**, № 3, 92—93 (нем.)

Препараты на основе токсафена активны по отношению ко многим насекомым, не придают запаха и вкуса овощам и фруктам, безвредны для пчел и обладают большой длительностью действия. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 38259. И. Мильштейн

12319. Значение сноса в опытах с опрыскиванием инсектицидами: наблюдения за поведением некоторых насекомых на хлопчатнике. Томс, Гудман (The importance of drift in insecticide spraying experiments: some observations from insect behaviour in cotton. Toms A. M., Goodman Alan), Empire Cotton Grow Rev., 1957, **34**, № 3, 177—188 (англ.)

В течение нескольких лет в Судане при опрыскивании хлопчатника ДДТ против цикадки *Empoasca lybica de* Berg. не было отмечено существенного прироста урожая на обработанных участках. Это объяснялось миграцией насекомых с необработанных участков на обработанные, что и нивелировало урожай. Экспериментально доказано, что миграции не происходит, а гибнут нимфы цикадки на прилегающих участках за счет сноса инсектицида в период обработки. Небольшого кол-ва сносимого ветром инсектицида достаточно для гибели на контрольных участках цикадок, тлей, но не хлопкового долгоносика. Для устранения этого нежелательного эффекта рекомендуется размер опытных делянок принимать ⩾400 $м^2$, причем для обработки и учетов брать только центральную зону размером 100 $м^2$. Ю. Фадеев

12320. Полевые опыты с ларвицидами против мошки *Culicoides* с обсуждением зависимости между количеством осадков и эффективностью. Кетл, Париш (Field trials of larvicides agains *Culicoides* with a discussion on the relationship between rainfall and larval control. Kettle D. S., Parish R. H.), Bull. Entomol. Res., 1957, **48**, № 2, 425—434 (англ.)

Проведены полевые деляночные опыты по борьбе с мошкой *Culicoides impunctatus* (Goetgh.) путем опрыскивания участков торфяников эмульсиями и суспензиями *n,n'*-ДДТ и γ-ГХЦГ (I), дильдрина (II) и хлордана (III). Высокие результаты даже на 2-й год после обработки получены при применении (в скобках указана смертность мошки в %): 0,537 и 2,15 $г/м^2$ ДДТ в виде дуста, суспензии или эмульсии (99); 0,537 и 2,15 $г/м^2$ I в виде суспензии или 2,15 $г/м^2$ в виде эмульсии (95); 0,27 $г/м^2$ II (97) и 0,537 $г/м^2$ III (84). Влияние объема рабочего р-ра изучено путем опрыскивания I в дозе 0,27 и 0,537 $г/м^2$ при расходе жидкости 47, 94, 140, 235, 470 и 750 *л/га*. Наилучшие результаты получены при расходе 140 и 235 *л/га*. В этом опыте ДДТ в дозе 0,537 $г/м^2$ дал в среднем смертность лишь 43%, а в дозе 0,27 $г/м^2$ смертность отсутствовала. На эффективность обработок положительное влияние оказывает повышенное кол-во осадков, выпадающих после обработки; наибольшая эффективность наблюдается при кол-ве осадков 490 *мм*, которые способствуют лучшему распределению инсектицида на поверхности мохового покрова, где откладываются яйца, в результате чего вылупившиеся личинки легче контактируются с ядом. Ю. Фадеев

12321. Взаимное усиление инсектицидных свойств ДДТ и мышьяковокислого кальция при их совместном применении. Берим Н. Г., Зап. Ленингр. с.-х. ин-та, 1956, вып. 11, 149—154

Гусеницы 5-го возраста кольчатого шелкопряда обрабатывали 5%-ным дустом ДДТ, аренатом Са (I) и смесью ДДТ и I в отношениях 1 : 1; 1 : 2; 1 : 4 и 1 : 8. Отмечено усиление токсич. действия комбинации ДДТ и I, особенно при соотношении компонентов 1 : 4. При действии ДДТ интенсивность дыхания сначала увеличивается, а затем значительно уменьшается, смесь ДДТ с I, как и один I, приводит сразу к значительному снижению интенсивности дыхания. Активность холинэстеразы снижается при применении этих продуктов в порядке перечисления: ДДТ, ДДТ + I, I. Все обработки и, особенно ДДТ + I, приводят к повышению содержания пировиноградной к-ты. Аналогичные опыты с гусеницами капустной белянки в общем также подтвердили повышенную инсектицидную активность смеси ДДТ и I. Ю. Фадеев

12322. Инсектицидный продукт в листьях растений, растущих в почве, обработанной паратионом. Дейвид, Олдридж (The insecticidal material in leaves of plants growing in soil treated with parathion. David W. A. L., Aldridge W. N.), Ann. Appl. Biol., 1957, **45**, № 2, 332—346 (англ.)

При поливе почвы вокруг растений капусты 0,5%-ным паратионом (I) наблюдалось токсич. действие листьев этих растений на капустную, персиковую тли и в некоторой степени на гусениц капустной белянки. Более сильное токсич. действие наблюдалось при использовании технич. образцов I и значительно слабее при использовании чистого I, обладающего незначительной антихолинэстеразной активностью (АА). В аналогичных опытах на фасоли свекловичная тля не погибала даже при дозах I, повреждающих растение. При обработке корней пшеницы 0,1%-ным р-ром чистого I гуттационная жидкость содержала активный антихолинэстеразный продукт (АП), токсичный для личинок комара *Aëdes aegypti*. Полагают, что в гуттационной жидкости содержался параоксон (II), но не исключена возможность присутствия I. II довольно быстро образовывался также из I при погружении в р-р I корней или листьев пшеницы. Прямого раздельного определения I и II не проводилось, а образование II определялось по повышению АА и по скорости гидролиза АП. Ю. Фадеев

12323. Продукты окисления шрадана перманганатом. Спенсер, О'Брайен, Уайт (Permanganate oxidation products of schradan. Spencer E. Y., O'Brien R. D., White Robert W.), J. Agric. and Food Chem., 1957, **5**, № 2, 123—127 (англ.)

Шрадан окисляли $KMnO_4$ по методу О'Брайена и Спенсера (РЖХим, 1956, 10322) и продукты окисления распределяли между водой, насыщ. $CHCl_3$ (I) и содержащей при pH 7,2 0,05 *М* три-(оксиметил)-аминометанового буфера, и I, насыщ. буфером. Разделение проводили в аппарате Крейга. На основании ИК-спектра (максимум при 1690 и 1660 $см^{-1}$) и данных кинетики гидролиза установлено, что в результате окисления образуется не окись фосфорамида, а метилольное производное $RN(CH_3)(CH_2OH)$ (II). II сильно подавляет холинэстеразу. Фракция, полученная при разделении, содержащая гептаметилпирофосфорамид (III) и II, угнетает холинэстеразу на 50% при конц-ии $3{,}2 \cdot 10^{-7}$ *М* и имеет LD_{50} для *Anasa tristis*

60 γ/г; LD_{50} III для *A. tristis* 44 γ/г. II нестоек в водн. р-рах (период полураспада 42 мин. при pH 10 и 45°), легко образует III и имеет коэф. распределения в системе $CHCl_3 - H_2O$ = 1—2, аналогичный коэф. распределения биологич. продукта распада.

К. Швецова-Шиловская

12324. Применение фосфорорганических инсектицидов малатиона и диазинона против паразитарного кожного заболевания овец. Ричес, О'Салливан (The value of the organic phosphorus insecticides malathion and diazion for the protection of sheep against body strike. Riches J. H., O'Sullivan P. J.), Austral. Veterin. J., 1957, **33**, № 2, 34—38 (англ.)

Проведена сравнительная оценка эффективности фосфорорганич. препаратов малатиона (I) и диазинона (II) с хлорорганич. препаратами альдрина (III), дильдрина (IV) и ГХЦГ против кожного заболевания овец, вызываемого личинками мясной мухи *Lucilia cuprina*. Инсектицидами опрыскивались наиболее поражаемые участки тела овец. Эффективность определяли еженедельно путем подсадки 2—300 отродившихся личинок мух на обработанные участки кожи с определением смертности через 24 часа. I в конц-иях 0,05, 0,1 и 0,25%-эффективен в течение 7, 8 до 9—10 недель соответственно. III и IV в тех же конц-иях эффективны в течение 11—18 недель. В одном опыте II в конц-ии 0,008% и 0,04% был эффективен соответственно в течение 23 и 33 недель, а III в конц-ии 0,05% потерял эффективность через 9 недель. В другом опыте в период сильных дождей (903,2 *мм* за 18 недель) II при 0,02% защищал в течение 16—18 недель, III при 0,025% — 7—9 недель. В этом опыте не было отмечено разницы в эффективности на овцах с шерстью длиной 20—25,4 *мм*, 45,4—50 8 или 53,5—76 *мм*. В полевых условиях для достаточно длительной защиты овец от повреждений при дождливой погоде конц-ия II должна быть ⩾0,2%. Ю. Фадеев

12325. Опыты с системными инсектицидами в борьбе с огневкой *(Schoenobius incertulas* (Wlk.) *(Lepidoptera, Pyralidae)* на рисе в Западной Бенгалии. Банерджи, Басу (Experiments with a systemic insecticide for the control of *Schoenobius incertulas* (Wlk.) (*Lepidoptera, Pyralidae*), a stem borer of paddy in West Bengal. Banerjee S. N., Basu A. C.), Bull. Entomol. Res., 1957, **48**, № 2, 299—303 (англ.)

Семена риса замачивались перед посевом в 0,1%-ном р-ре «тетракс» (42% ОМПА + 25% пентадиметиламида трифосфорной к-ты) (I) в течение 8 час.; спустя 2,5 месяца выросшие из обработанных семян саженцы также погружались в 0,1%-ный р-р I на 8 час. и высаживались в грунт, еще спустя 3 недели растения опрыскивали 0,1%-ным р-ром I. Разница в повреждении риса огневкой, *Schoenobius incertulas*, между обработанными и контрольными делянками была невелика, соответственно 0,32% и 0,40%, тем не менее разница в урожае зерна риса с обработанных и контрольных участков была значительной: соответственно 1220 и 865 *кг/га*. Ю. Фадеев

12326. Борьба с личинками овода с помощью системных инсектицидов. Брандретт, Мак-Грегор, Бушленд (Systemic cattle grub control. Brundrett H. M., McGregor W. S., Bushland R. C.), Agric. Chemicals, 1957, **12**, № 6, 36—37, 123—125 (англ.)

Против личинок кожного овода *Hypoderma lineatum* (De Vill.) проводилось опрыскивание телок эмульсиями и суспензиями препаратов Байер 21/199 (I) (0,75%) и Доу ET-57 (II) (1%). Расход жидкости брался таким, чтобы дозы I и II были соответственно 75 и 100 *мг/кг*. I почти на 100% уничтожал личинок оводов. II давал снижение числа личинок, но оно было сравнительно невелико: 26,9 против 37,2 личинок на 1 животное в контроле. Ю. Фадеев

12327. Опыты по химической борьбе с гусеницами *Euproctis pseudoconspersa* Strand и влияние инсектицидов на качество листьев. Чжао Шань-хуань, Чжоу Си-хуай, Тюй Ти-синь (各種藥劑對茶毛虫幼虫毒力試驗及其殘余毒效對茶葉品質之影響的研究. 趙善歡, 周錫槐, 徐惕心), 昆虫學報, Куньчун сюэбао, Acta Entomol. Sinica, 1956, **6**, № 4, 485—498 (кит.; рез. англ.)

В борьбе с гусеницами *Euproctis pseudoconspersa* Strand на чае в провинции Хайнань в Китае изучено опрыскивание препаратами деррис (I), ГХЦГ, пиретрума (II), табака (III) и размолотой коры корня растения *Tripterygium Forrestii* Loes (IV). Наиболее эффективен I в конц-ии, эквивалентной 0,003—0,016% ротенона. Взрослые гусеницы более устойчивы, чем молодые. ГХЦГ (0,02—0,04% γ-изомера) эффективен только против личинок 1—4-го возраста. I не оставлял нежелательного запаха или привкуса уже через неделю после обработки, а после обработки ГХЦГ даже через 12 дней листья сохраняли неприятный запах. Хорошие результаты дал II; III и IV — неэффективны. Ю. Фадеев

12328. Изучение инсектицидов против сельскохозяйственных вредителей в восточной Африке. I. *Epilachna hirta* (Thnb.). II. *Culas puncticollis* Boh. Уокер (Insecticide studies on East African agricultural pests. I. *Epilachna hirta* (Thnb.). II. *Culas puncticollis* Boh. Walker P. T.), Bull. Entomol. Res., 1957, **48**, № 2, 341—347 (англ.)

Против жука *Epilachna hirta* Thnb. в лабор. условиях наиболее быстродействующим ядом явился дуст паратиона в дозах 7,95—32 *мг/м²*. Дуст ДДТ в дозах 3,87—62,7 *мг/м²* действовал менее быстро, но через 3 дня давал очень хорошие результаты. Дуст ГХЦГ изучался в дозах от 2,47 до 11,2 *мг/м²* и только при высшей дозе смертность жуков достигала 100% на 8-й день. Против долгоносика *Cylas puncticollis* Boh. изучены эмульсии ДДТ, ГХЦГ, альдрина (I) и дильдрина (II) в конц-иях 0,5, 0,1 и 0,02% при плотности осаждения жидкости 0,813 *мг/см²*. Наиболее эффективен ДДТ. LD_{50} через 18 час. после обработки ДДТ, ГХЦГ, I и II равны соответственно 0,024, 0,032, 0,049 и 0,104%. Ю. Фадеев

12329. Влияние температуры после обработки инсектицидными растворами на устойчивость насекомых. Прадхан, Рангарао (Effect of post-treatment temperature on insect resistance to insecticidal sprays. Pradhan S., Rangarao P. V.), Bull. Entomol. Res., 1957, **48**, № 2, 261—274 (англ.)

Жуки мучного хрущака *Tribolium castaneum* (Hbst.), обрабатывались эмульсиями ДДТ, γ-ГХЦГ (I), токсафена (II), хлордана (III), паратиона (IV) и суспензией ДДТ. До обработки насекомые выдерживались при 14° и 50—55% влажности воздуха. После обработки проводилось определение смертности жуков при различных т-рах от 12 до 40°. Гибель жуков, обработанных суспензией ДДТ и эмульсиями ДДТ и I, снижалась по мере возрастания т-ры от 14 до 30° и вновь возрастала при дальнейшем повышении т-ры до 40°. При обработке жуков эмульсиями II, III и IV смертность насекомых непрерывно возрастала с повышением т-ры от 14 до 40°. Авторы считают, что при проявлении чисто физиологич. устойчивости характерным является отрицательный температурный коэф., что подтверждается также многочисленными данными по различным физиологич. активным в-вам. К положительному температурному коэф. приводят такие вторичные факторы как проникновение яда, поглощение, скорость передвижения к месту действия, уровень

обмена в-в в организме насекомого при повышенных т-рах и др., которые маскируют проявление собственно физиологич. устойчивости. Не исключена возможность, что в случае II, III и IV использованная методика не устранила влияния этих факторов и насекомые во всех случаях поглотили дозы яда, превышающие уровень, на котором возможно выздоровление. Авторы выдвигают эти положения в качестве рабочей гипотезы и считают, что если не удастся путем изменения методики доказать существование отрицательного температурного коэф. смертности насекомых для препаратов II, III и IV, то ее можно отбросить. Ю. Фадеев

12330. **Влияние температуры и влажности на действие инсектицидов. I. В период после обработки. II. Температура в период до обработки. Хадауэй, Барлоу** (The influence of temperature and humidity upon the action of insecticides. I. During the post-treatment period. II. Temperature during the pre-treatment period. Hadaway A. B., Barlow F.), Ann. Trop. Med. and Parasitol., 1957, **51**, № 2, 187—193; 194—200 (англ.)

I. Комары *Aëdes aegypti* и *Anopheles stephensi* и комнатные мухи содержались при различных т-рах (20, 25 и 30°) после обработки керосиновыми р-рами ДДТ, γ-ГХЦГ (I), дильдрина (II) и диазинона (III) или после контактирования с сухими остатками суспензии ДДТ, I и II. Токсичность ДДТ для комаров и мух значительно снижается с повышением т-ры в период после обработки с 20 до 30°, а токсичность II и III при тех же условиях повышается. На токсичность I т-ра существенного влияния не оказывает, хотя есть тенденция повышения токсичности с повышением т-ры. Влажность после обработки на токсичность влияния не оказывала.

II. Aëdes aegypti и комнатные мухи выводились и содержались при 2 т-рах (25 и 30°) до момента обработки их керосиновыми р-рами ДДТ, I и II; после обработки т-ра также была или 25, или 30°. При сравнении чувствительности одинаковых физиологич. стадий развития выяснено, что т-ра до обработки не оказывает влияния на чувствительность насекомых. Ю. Фадеев

12331. **Борьба с мошкой. Уэст, Питерсон** (Biting-fly control. West A. S., Peterson D. G.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1957, **58**, № 7, 248, 250, 252, 255, 258 (англ.)

В борьбе с мошкой и гнусом на лесоразработках применяют как индивидуальную защиту, так и широкие мероприятия по борьбе с паразитами. Индивидуальная защита включает в себя ношение одежды цвета хаки и применение отпугивающих составов для пропитки одежды или для нанесения на кожные покровы. Наиболее эффективным и универсальным репеллентом является диэтилтолуамид, эффективны также препараты, содержащие этилгександиол, диметилфталат, диметилкарбат и индалон. Проводят также авиаопрыскивание лесных массивов масляными р-рами ДДТ в дозе 0,11—0,22 *кг/га* или против личинок, или против крылатых особей. Отмечается, что хотя обработка против личинок и эффективна, но психологич. влияние ее на рабочих меньше, так как обработка проводится до окрыления гнуса. Хорошие результаты дает также наземная обработка ручьев, в которых выплаживаются гнусы, масляными р-рами ДДТ в конц-ии 0,1 *мг/л*. Против открылившихся насекомых эффективна наземная обработка аэрозолями ДДТ. Ю. Фадеев

12332. **Новые средства отпугивания насекомых в стойлах, конюшнях и домах.—** (New insect repellents in limelight for pest control in dairy, stable or home.—), Agric. Chemicas, 1957, **12**, № 6, 45, 47, 130 (англ.)

Описаны свойства и применение некоторых репеллентов. Табутрекс — ди-*н*-бутилсукцинат — жидкость без цвета и запаха, растворимая в нефтепродуктах, спирте, ацетоне, хорошо эмульгируется в воде с небольшим кол-вом эмульгатора, не обладает корродирующими свойствами. Токсичность чрезвычайно мала. Применяется на молочном и мясном скоте для отпугивания комнатных мух и кровососущих мошек, а также для отпугивания тараканов и муравьев в помещениях; используется в качестве добавки к инсектицидным препаратам для опрыскивания животных. МГК Р-11—2,3,4,5-*бис*-(2-бутилен)-тетрагидрофурфурол — эффективен против комаров, тараканов, мух-жигалок и др. мух, а также гнуса. МГК Р-326 — ди-*н*-пропилизоцинхомеронат — репеллент для комнатных мух, мух-жигалок и мух на скоте. Р-11 и Р-326 применяют в виде масляных р-ров или эмульсий, оба препарата для млекопитающих менее токсичны, чем пиретрины. Репеллент ДЭТ — диэтилтолуамид — прозрачная маслянистая жидкость, содержит 3 изомера: орто, мета и пара. *м*-Изомер примерно на 10% активнее других и более продолжительно действует, *n*-изомер раздражает растертую кожу, если присутствует в кол-ве >25%. Препараты (10—50% действующего начала) готовят в виде р-ров, кремов или в виде аэрозолей. ДЭТ предназначен для применения на людях, отличается большой длительностью защитного действия, при нанесении на кожу действует лучше любого другого репеллента. Ю. Фадеев

12333. **Оценка действия репеллентов на комаров и слепней в Орегоне. Гилберт** (Evaluation of repellents against mosquitoes and deer flies in Oregon. Gilbert I. A.), J. Econ. Entomol., 1957, **50**, № 1, 46—48 (англ.)

Против *Aëdes communis* (Deg.), *A. dorsalis* (Meig.) и *Chrysops discalis* (Will.) нанесением на кожу предплечья в виде 25—50%-ных спиртовых растворов или распылением раствора в фреоне испытаны: 2-бутил-2-этил-1,3-пропандиол (I), *о*- и *м*-хлор-N,N-диэтилбензамид, технич. смесь диэтилтолуамидов, содержащая ≈ 72% *м*-изомера (II), N,N-диэтил-*м*-, *о*- и *n*-толуамид, диметилфталат (III), *о*-этокси-N,N-диэтилбензамид (IV), этилгександиол (V), 4-*n*-метоксифенил-2-бутанол, эфир пропионовой к-ты и N-бутил-N-(2-оксиэтил) пропионамида, N,N-*о*-триэтилбензамид, диметилкарбат (VI), а также смеси (дается № смеси, состав в %): 1960, N-бутилацетанилида (VII) 30 + бензилбензоата (VIII) 30 + I 30 + твин-80 (IX) 10; 2020, III 40 + V 30 + VI 30; 2063, V 50 + IV 50; 2072, III 40 + V 30 + IV 30; 2084 IV 50 + II 50; 2085, V 33,3 + + IV 33,3 + II 33,3; 2087, VIII 30 + IV 30 + II 30 + +IX 10; 2089, II 80 + ацетат *о*-фенилфенола (X) 20; 2089 E. 2089 90 + IX 10; 2091, VIII 18 + II 72 + IX 10; 2092, V 50 + II 50; 2097, VIII 30 + VII 30 + II, 30 + IX 10; 2098, VII 30 + X 30 + II 30 + IX 10; 2099, II 30 + + 1-бутирил-1,2,3,4-тетрагидрохинолина (XI) 30 + II 30 + IX 10; 2104, X 30 + XI 30 + II 30 + IX 10; 2105 линдана 3 + II 97; 2107, XI 35 + II 55 + IX 10; 855, II 25 + фреона 11 и 12 (XII) 75; 859, II 30 + XII 40 + изопропанола 30. При нанесении на кожу II наиболее эффективен против комаров. II в 2 раза эффективнее смеси 2020. Все смеси более длительно защищают, чем смесь 2020, причем более эффективны смеси, содержащие II. По действию на *C. discalis* все смеси одинаково эффективны. К. Швецова-Шиловская

12334. **Определение органических хлоридов и остатков хлорированных пестицидов путем сожжения. Хьюди, Дани** (Determination of organic chlorides and residues from chlorinated pesticides by combus-

tion analysis. Hudy J. A., Dunn C. L.), J. Agric. and Food Chem., 1957, 5, № 5, 351—354 (англ.)

Для определения микроколичеств хлорсодержащих органич. в-в, в частности токсафена (I) в различных экстрактах, животных и растительных жирах и маслах, пробу сжигают при 950—1000° в нагреваемой вертикальной электропечью кварцевой трубке (длиной ∼ 40 *см*, диам. ∼3 *см*), заполненной кусочками свежепрокаленного кварца. Из бюретки (или капельной воронки) жидкая или расплавленная проба поступает в трубку для сожжения (1 капля в 3 сек.); через трубку со скоростью ⩽ 8 *л/мин* просасывают воздух, нагретый до 950—1000° и пропущенный через 0,5%-ный р-р Na_2CO_3. Продукты сожжения увлекаются током воздуха и поглощаются в 2 охлаждаемых льдом промывалках, первая из которых содержит 25 *мл* 3%-ной H_2O_2, вторая — 25 *мл* 0,05 н. Na_2CO_3. В поглотительном р-ре Cl определяют амперометрич. титрованием 0,005 н. $AgNO_3$ с применением вращающегося платинового микроэлектрода. Средняя чувствительность способа при определении I — 3—5 γ; от 5 до 50 γ I определяются с удовлетворительной точностью и воспроизводимостью. Метод позволяет в течение часа провести сожжение пробы весом 10—20 *г*. Г. Швиндлерман

12335. Простейшее качественное определение ДДТ и гексахлорана в плодах и овощах. Медокс Г. В., Тр. Саратовск. с.-х. ин-та, 1957, 10, 378—381

Метод качеств. определения ДДТ и ГХЦГ в плодах и овощах основан на способе Бейльштейна открытия хлора в органич. в-вах при помощи медной проволоки. Инсектицид смывают с исследуемых плодов и овощей взбалтыванием с эфиром; эфир испаряют, а остаток на прокаленной медной проволоке вносят в пламя горелки. Зеленое окрашивания пламени указывает на наличие ДДТ или ГХЦГ на поверхности или в неглубоком поверхностном слое исследуемых объектов. Л. Вольфсон

12336. Химическое определение остатков пертана на сельскохозяйственных культурах. Майлс (Chemical determination of Perthane residues on agricultural crops. Miles J. R. W.), J. Agric. and Food Chem., 1957, 5, № 5, 349—350 (англ.)

Для колориметрич. определения малых кол-в (⩾5 γ) 1,1-дихлор-2,2-*бис*-(*n*-этилфенил)-этана (пертана) (I) исследуемый материал экстрагируют $CHCl_3$, удаляют р-ритель и упариванием со свежеприготовленным спирт. р-ром KOH (1 *г* в 100 *мл*) дегидрохлорируют I. Полученное в-во экстрагируют петр. эфиром, обесцвечивают р-р, выпаривают насухо и остаток растворяют в 96%-ной H_2SO_4, после чего появляется достигающее наибольшей интенсивности в течение 15 мин. характерное персиковое окрашивание (максимум поглощения при 493 *мμ*); если при этом р-р окажется мутным, его взбалтывают с бензином для удаления восковых в-в. В аналогичных условиях метоксихлор дает винно-красную окраску с максимумом поглощения при 555 *мμ*. Г. Швиндлерман

12337. Колориметрическое определение *n*-хлорбензил-*n'*-хлорфенилсульфида в остатке от опрыскивания. Хардон, Бруниик, Пол (Colorimetric determination of *p*-chlorobenzyl *p'*-chlorophenyl sulphide as a spray residue. Hardon H. J., Brunink H., Pol E. W. van der), J. Sci. Food and Agric., 1957, 8, № 6, 368—370 (англ.)

Для колич. определения *n*-хлорбензил-*n'*-хлорфенилсульфида (хлорбензида) (I), остающегося после опрыскивания на яблоках, предложено окислять его с помощью CrO_3 в лед. CH_3COOH до сульфона, дающего в щел. среде с *м*-динитробензолом (II) пурпурно-красную окраску, по которой ведется колориметрирование. С исследуемых яблок (∼ 1 *кг*) срезают кожицу и настаивают ее в течение ночи с 250 *мл* легкого бензина (промытого конц. H_2SO_4, 0,1 н. $KMnO_4$ в 1 н. H_2SO_4, 0,1 н. $KMnO_4$ в 1 н. KOH, водой и затем перегнанного); фильтруют и отгоняют р-ритель, удалив последние его следы слабым током воздуха. К остатку добавляют 10 *мл* 5%-ного р-ра CrO_3 в лед. CH_3COOH и кипятят 3 часа, прибавляя по каплям этот же реактив (∼ 25 *мл*) так, чтобы смесь сохраняла коричнево-красную окраску. Р-р охлаждают, дважды экстрагируют из него сульфон 75 и 25 *мл* смеси эфира и легкого бензина (1 : 1), фильтруют через стеклянный фильтр, заполненный безводн. Na_2SO_4, и из фильтрата отгоняют р-ритель. К сухому остатку добавляют 2 *мл* C_2H_5OH, 1 *мл* 2%-ного р-ра II и 1 *мл* 2,5 н. KOH, перемешивают и при 25° выдерживают в термостате 60 мин.: затем 10 мин. охлаждают льдом снаружи, добавляют 2 *мл* спирта и определяют коэф. погашения в спектрофотометре при 510 *мμ*. При содержании I 100—400 γ указанным методом можно определить 90—98% имеющегося I. Приведена калибровочная кривая и кривая зависимости интенсивности окраски от времени. Г. Швиндлерман

12338. Пятилетняя практика опрыскивания насаждений. Флигер (Five years of spraying. Flieger B. W.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1957, 58, № 7, 274, 276, 278 (англ.)

Обзор. Описывается многолетний опыт применения авиаопрыскивания зеленых насаждений в борьбе с насекомыми. Ю. Фадеев

12339. Изучение авиаопрыскивания. Хилл, Джарман (Aerial spraying studies. Hill R. F., Jarman R. T.), World Crops, 1957, 9, № 2, 55—59 (англ.)

Изучено авиаопрыскивание инсектицидными р-рами с применением различных конструкций разбрызгивающих устройств и различных типов самолетов. Б. Акимов

12340. Мелкокапельное опрыскивание в Африке. Роз (Ultra-low-volume spraying in Africa. Rose G. J.), World Crops, 1957, 9, № 2, 60—62 (англ.)

Изучено мелкокапельное наземное опрыскивание р-рами пестицидов для борьбы с болезнями, вредителями и сорняками на кофейных кустах, хлебных злаках, австралийской акации, бананах, кукурузе, фруктовых деревьях и хлопчатнике. Для определения кроющей способности распыляемого пестицида на растительных поверхностях применяли флуоресцирующие в-ва, которые добавляли к рабочему р-ру. Б. Акимов

12341. Баковые инсектицидные смеси на основе сульфит-целлюлозного экстракта. Гегенава Г. В., Сообщ. АН ГрузССР, 1956, 17, № 10, 921—927

Для приготовления «баковых смесей» в резервуар (Р) мощного опрыскивателя загружают сульфитцеллюлозный экстракт (СЭ) (50%-ный концентрат по сухому остатку), жидкий инсектицидный препарат и воду. Включается мешалка. Насос под давлением заставляет циркулировать грубодисперсную эмульсию по системе Р — воздушный колпак — предохранительный клапан — сливная труба — Р, подвергая при этом эмульсию микронизированию. Таким способом получены эмульсии нефтяных масел (с добавкой и без добавки ДДТ) и тиофоса. При получении «баковых смесей» тиофоса возможна замена дорогостоящих ОП-7 и ОП-10 дешевым СЭ. Б. Акимов

12342. Исследование прилипаемости пылевидных и жидких средств защиты растений путем смывания и сдувания. Быры, Гурецкий, Колодзейчик (Badanie przyczepności pylistych i płynnych środków ochrony roślin przez zmywanie i zdmuchiwanie. Byrdy S., Górecki K., Kołodziejczyk A.), Przem. chem., 1957, 13, № 6, 351—353 (польск.; рез. русск., англ.)

Испытывалось прилипание пылевидных и жидких средств защиты растений на листьях традесканции

белоцветной, станиолевых пластинах и на амбарных долгоносиках. Кол-во остатка препарата до и после сдувания или искусств. дождевания определялось весовым, хим. или биологич. методами. Б. Акимов

12343. **Оценка изменения вкусовых качеств продуктов в результате применения пестицидов. Уайли, Брайант, Фейгерсон, Сарби, Мерфи** (Evaluation of flavor changes due to pesticides — a regional approach. Wiley Robert C., Briant Alice M., Fagerson Irving S., Sarby Jean H., Murphy Elizabeth F.), Food Res., 1957, 22, № 2, 192—205 (англ.)

Изучение влияния пестицидов на вкусовые качества обработанных продуктов проводилось совместными усилиями группы северо-восточных с.-х. станций (Коннектикут, Мэйн, Мэрилэнд, Массачусетс, Нью-Йорк и Пенсильвания). Наличие постороннего запаха оценивалось по сравнению со стандартным образцом и образцы распределялись в спец. карточке по качеств. группам (приведены характеристики групп и оценка в баллах): определенный недопустимый посторонний запах — 1; легкий посторонний запах — 2; ниже стандарта, определимого постороннего запаха нет — 3; равен стандарту по запаху — 4; лучше стандарта по запаху — 5. Кроме того, если возможно, в карточке против каждого образца производилось описание запаха и привкуса с помощью указанных в карточке слов: ароматный, вялый, выдохшийся, гнилой, горелый, горький, деревянистый, затхлый, землистый, кислый, лекарственный, маслянистый, металлич., прогорклый, пряный, сладкий, соленый. По этому методу определяли вкусовые качества тыквы и яблочного соуса. Результаты анализов обрабатывались статистически. Хотя результаты, полученные в разных лабораториях, несколько отличались, но по образцам, которые отличались по вкусовым данным на 0,5 балла или более, результаты были статистически достоверными. Приведены рекомендации по организации проведения дегустации и оценки вкусовых качеств обработанных пестицидами продуктов. Ю. Фадеев

12344. **Предельная токсичность пестицидов для теплокровных. Болл** (Threshold limits for pesticides. Ball W. L.), Arch. Industr. Health, 1956, 14, № 2, 178—185 (англ.)

Обзор. Приводится токсичность для теплокровных инсектицидов, фунгицидов, гербицидов, родентицидов, бактерицидов и комбинированных инсектицидных смесей. Приведены LD_{50} и предельно допустимые конц-ии пестицидов в воздухе. Библ. 18 назв.

Б. Акимов

12345. **О фунгицидных свойствах сланцевых смол. Парис Х. Я., Педак В. А., Кеель Э. И.** В сб.: Горючие сланцы. Химия и технология, вып. 2. Таллин, Эст. гос. изд-во, 1956, 139—146

Фунгицидное действие отдельных фракций сланцевых смол (С) исследовано на *Fusarium lini*. Наиболее эффективны фракции низкотемпературных СС с т. кип. 300—325°, имеющие фенольный коэф. (ФК) 1,2—1,5; фракции высокотемпературных СС с т. кип. 225—325° имеют ФК 1,2. Токсичными компонентами СС являются фенолы. И. Мильштейн

12346. **Борьба с пятнистостью листьев маслин на острове Кипр. Георгиу** (Olive-leaf spot disease in Cyprus and its control. Georghiou G. P.), World Crops, 1957, 9, № 2, 63—65 (англ.)

При испытании в 1955—1956 гг. бордосской жидкости (10—10—100) против пятнистости листьев маслин наилучшие результаты получены при обработке 20 октября с дополнительной обработкой через месяц, которая необходима только в дождливые годы. Из всех разновидностей маслин наиболее чувствительной оказалась местная «Ladoelia». М. Морозова

12347. **Защита джутовых тканей от микробиологических факторов и разрушительного действия света. Часть I. Оценка некоторых соединений в борьбе с микробиологическим разрушением. Макмиллан, Басу, Пал** (Protection of jute materials against microbiological and actinic deterioration: Part I — Evaluation of some proofing agents against microbiological attack. Macmillan W. G., Basu S. N., Pal P. N.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, BC 16, № 1, C13—C24 (англ.)

Из 84 препаратов (соединения Cu, хлорфенолы, производные салициланилида, Hg-органич. соединения, краски и различные смеси), испытанных в лабор. условиях, в опытах с зарыванием в почву против *Aspergillus fumigatus, Chaetomium indicum, Curvularia lunata, Penicillium rubrum, P. wortmanni*, наилучшие результаты показали соединения Cu, в частности 8-оксихинолят Cu и купферрон. Основной карбонат и борат Cu легко вымываются из ткани. Нафтенат Cu эффективнее стеарата. Доказано слабое фунгицидное действие медно-аммиачного процесса обработки.

М. Морозова

12348. **Условия применения химикатов против сорняков. Аракери** (Good reason why you should use chemicals to kill weeds. Arakeri H. R.), Indian Farm., 1957, 7, № 3, 23—27, 40 (англ.)

Для уничтожения сорняков в посадках сахарного тростника рекомендуют через 5 и 25 дней после посадки опрыскивать поля 2,4-Д (1,68 *кг/га*). На посевах имбиря 2,4-Д (1,68 *кг/га*) применяют путем довсходового опрыскивания. На посевах риса — падди опрыскивание 2,4-Д в той же дозе проводят перед первым пуском воды. Для борьбы с сорняками картофеля 2,4-Д применяют через 5—6 дней после посадки. Описаны другие важнейшие гербициды, методы применения и необходимые меры предосторожности при их применении. Л. Стонов

12349. **Испытание гербисидов для борьбы с сорняками в Мурманской области. Шлякова Е. В.**, Ботан. ж., 1957, 42, № 7, 1087—1090

2,4-Д наиболее целесообразно применять в дозе 2,2 *кг/га* при 2—4-кратных опрыскиваниях всходов мокрицы. Пикульник, пастушья сумка, ромашка пахучая, осот полевой гибнут при опрыскивании их 2,4-Д в период цветения и бутонизации в дозах 0,8—3 *кг/га*. Применение динитро-*о*-крезола (I) в конц-иях 1—1,5% в период цветения мокрицы и кущения овса вызывало отмирание верхней части мокрицы. Осторожное опрыскивание квадратно-гнездовых посадок картофеля 1,62%-ным р-ром I убивало мокрицу без значительного повреждения картофеля. 2-кратная обработка пара вызвала уменьшение кол-ва семян мокрицы в почве в 6,2 раза. Из других гербицидов с успехом применяли 2М-4Х и изопропилфенилкарбамат, а на незанятых участках — бутиловый эфир 2,4-Д. Л. Стонов

12350. **Применение 2,4,5-Т и родственных гербицидов. Линден** (The use of 2,4,5-T and related weedkillers. Linden G.), World Crops, 1957, 9, № 8, 325—327 (англ.)

Описано применение 2,4,5-Т отдельно и в смеси с 2,4-Д и 2М-4Х для подавления порослевых лесов и кустарников. Л. Стонов

12351. **Эффективные химические методы борьбы с сорняками. Ноде** (Chemical methods of control bring new hope. Naude C. P.), Farm. S. Africa, 1957, 33, № 4, 16—19, 21 (англ.)

Узловатый кактус (*Opuntia aurantiaca* (Linde) — страшный засоритель полей Африки, а также кактус «опунция» эффективно уничтожаются летней обработкой р-рами амилового или бутилового эфиров 2,4,5-Т (1,68 *кг* эфира в 45,3 *л* масла). Л. Стонов

12352. Борьба с сорняками на газонах. Гринфилд (Turf weed control. Greenfield I.), Gardeners' Chronicle, 1957, **141**, № 23, 606—607 (англ.)

Для уничтожения сорняков на газонах применяют гербициды 2,4-Д (2,24—4,48 *кг/га*), 2М-4Х (2,24—6,72 *кг/га*) и 2,4,5-Т (последний часто в смеси с 2,4-Д для искоренения кустарников). Л. Стонов

12353. Уничтожение сорняков на ананасовых плантациях препаратом СМУ. Сибес (The control of weeds in pineapple fields with CMU. Cibes H. R.), J. Agric. Univ. Puerto Rico, 1957, **41**, № 1, 11—19 (англ.; рез. исп.)

Для подавления сорняков (в основном *Cynodon dactylon* L. и *Digitaria sanguinalis* Scop.) применяли СМУ в дозах 2,24; 4,48 и 6,72 *кг/га* через 1 или 6 месяцев после посадки ананасов. Во всех конц-иях в оба срока препарат очищал поля от сорняков на 3 месяца, не повреждая культуры. Л. Стонов

12354. Новые *симм*-триазиновые гербициды. Копман, Уленбрук, Дамс (New s-triazine herbicides. Koopman H., Uhlenbroek J. H., Daams J.), Nature, 1957, **180**, № 4577, 147—148 (англ.)

Соединения типа 2-ВХ-4,6-дихлор-*симм*-триазина (I), где R — алкил, X — O, S или NH, а также соединения, полученные из I путем замещения атома Cl в 6-м положении на RO или RS, весьма фитотоксичны по отношению ко многим растениям. I, где X = O или S, получены с выходом 80—90% взаимодействием предельных спиртов или, соответственно, меркаптанов с хлористым циануром в присутствии 2,6-коллидина (акцептор к-ты). Получены и испытаны I со следующими RX: $C_5H_{11}O$, *н*-C_4H_9S, *изо*-C_3H_7NH, *н*-C_4H_9O. 3 последних в-ва, примененные в виде 1%-ных р-ров для опрыскивания, при норме расхода в 10 *кг/га* полностью уничтожали *Chenopodium album, Stellaria media* и *Urtica urens;* по отношению к луговому мятлику действие было заметно слабее. В тех же условиях взятый для сравнения 2,4-*бис*-(диэтиламино)-6-хлор-*симм*-триазин (гейги 444) почти никакого эффекта не дал. Г. Швиндлерман

12355. Поддержание газона и борьба с сорняками. Даниэл (Turf maintenance and weed control. Daniel W. D.), Pest Control, 1957, **25**, № 6, 16, 18 (англ.)

Ползучие сорняки уничтожают 2-кратной обработкой динатрийметиларсенатом (I). 2,4-Д применяют для подавления широколиственных сорняков отдельно, а также в смеси с I или с удобрениями, если последние вносить в жидком виде. Л. Стонов

12356. Чувствительность различных сортов хлопчатника к довсходовым гербицидам. Уодл, Хьюз, Кристиансен, Франс (The response of selected cotton varieties to pre-emergence herbicides. Waddle B. A., Hughes C., Christiansen M. N., Frans R. E.), Weeds, 1957, **5**, № 3, 243—249 (англ.)

В качестве довсходовых гербицидов в посевах различных сортов хлопчатника в течение 3 лет использовались: алканоламиновая соль динитро-*о*-*втор*-бутилфенола (I), хлорИФК (II) и N-(3,4-дихлорфенил)-N′,N′-диметилмочевина (диурон) (III). I и II применялись ежегодно в дозе 10,08 *кг/га*, а III в дозе 1,68 *кг/га* в 1-й год и по 1,12 *кг/га* во 2-й и 3-й годы. Все изученные сорта хлопчатника реагировали на гербициды одинаково, не снижая урожаев и выхода волокна. Л. Стонов

12357. Критическая оценка довсходового использования гербицидов для уничтожения сорняков хлопчатника. Портер, Томас, Кертис, Мелвилл (A critical evaluation of the use of pre-emergence herbicides for weed control in cotton. Porter W. K., Jr, Thomas C. H., Curtis L. F., Melville D. R.), Weeds, 1957, **5**, № 3, 237—242 (англ.)

Применявшиеся до появления всходов хлопчатника гербициды хлорИФК и N-(3,4-дихлорфенил)-N′,N′-диметилмочевина (диурон) в дозах 6,72 и 0,84 *кг/га*, соответственно, эффективно подавляют сорняки и экономят время, затрачиваемое на мотыжение посевов. Л. Стонов

12358. К изучению действия средств защиты растений на пчел (*Apis mellifica* L.). II. Опасность для пчел применения средств защиты растений. Беран, Нёйрурер (Zur Kenntnis der Wirkung von Pflanzenschutzmitteln auf die Honigbiene (*Apis mellifica* L.).2. Mitt. Bienengefährlichkeit von Pflanzenschutzmitteln. Beran Ferdinand, Neururer Johann), Pflanzenschutzberichte, 1956, **17**, № 8-12, 113—190 (нем.; рез. англ.)

Высокотоксичны для пчел: ГХЦГ, хлордан, альдрин, дильдрин, паратион, диазинон, малатион, хлортион, диконталь (20%-ная смесь эфиров фосфорной к-ты), метасистокс, С-570 (20%-ная смесь эфиров фосфорной к-ты, обладающих системным действием), динитро-о-крезол, динитробутилфенол, арсениты Ca и Pb. Менее токсичны: ДДТ, дуст токсафена, систокс, экатин (20%-ная смесь эфиров тиофосфорной к-ты, обладающих системным действием), пестокс 3Н, диптерекс, маликс (циклич. хлорированные углеводороды), холфидаль (дихлординитрокарбазол) и 2,4,4′,5-тетрахлордифенилсульфон. Мало токсичны: препараты токсафена для опрыскивания, нирит (родандинитробензол), каптан, хлорокись Cu, 2,4-Д, цирам, цинеб, гербициды, родственные 2,4-Д и S. Сообщение I см. РЖБиол, 1956, 66019. К. Бокарев

12359. Остатки в культурных растениях, обработанных изопропиловыми эфирами N-3-хлорфенил- и N-фенилкарбаминовой кислоты. Гард, Рейнолдс (Residues in crops treated with isopropyl N-(3-chlorophenyl) carbamate and isopropyl N-phenylcarbamate. Gard Leavitt N., Reynolds James L.), J. Agric. and Food Chem., 1957, **5**, № 1, 39—41 (англ.)

Авторы применили метод Гарда и Радда (РЖБиол, 1955, 8924) для определения остатков изопропилового эфира 3-хлорфенилкарбаминовой к-ты в винограде, помидорах, моркови, бататах, землянике и персиках и остатков изопропилового эфира фенилкарбаминовой к-ты в лущеном горохе. Ни в одной из изученных культур остатки гербицидов не обнаружены. К. Бокарев

12360 П. Галоидофенилдихлорметилпропилены. Кандигер, Пледжер (Halophenyldichloromethylpropenes. Kundiger Donald G., Pledger Huey, Jr) [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2745884, 15.05.56

В качестве инсектицидов и полупродуктов при получении других в-в патентуются соединения общей ф-лы *n*-$XC_6H_4CH_2C(CH_3){=}CCl_2$ (I), где X — Cl или Br, представляющие собой масла, нерастворимые в воде, но растворимые в органич. р-рителях. 48 *г* 2-метил-1,1,3-трихлорпропилен-1- и 112 *г* C_6H_5Cl смешивают и нагревают до 100°. К смеси за 30 мин. добавляют при непрерывном размешивании 5 *г* $AlCl_3$. Нагревание при 95—100° поддерживают еще 30 мин., затем продукт р-ции выливают в смесь льда и HCl (к-та) (10:1) и экстрагируют эфиром. Аналогично получают бромзамещенное. Приведены (X, т-ра кипения, $n^{20}D$, d_4^{20}): Cl, 91,3—94°/0,65 *мм*, 1,5576, 1,283; Br, 110—111°/09 *мм*, 1,5747, 1,508. Водн. р-р смеси 25 ч. I, 65 ч. ксилола и 10 ч. эмульгатора может быть использован как контактный инсектицид для борьбы с тлей и клещами. Г. Вольфсон

12361 П. Инсектицидные составы, содержащие пиретрин и кальциевую соль полуамида фталевой кислоты. Смит, Кантрелл, Хилл (Insecticidal compositions containing pyrethrin and a calcium phthalamidate. Smith Herschel G., Cantrell Troy L., Hill Makr L.) [Gulf Oil Corp.]. Пат. США 2742392, 17.04.56

Инсектицидный состав содержит в качестве действующего начала пиретрины, а также р-ритель и 0,1—5 вес. % продукта конденсации (I) метилендиамипов (II) с фталевым ангидридом в присутствии извести. II получают из амина и CH_2O (III), взятых в мол. соотношениях 2 : 1 при 71°. После окончания р-ции т-ру повышают до 127—204° для обезвоживания продукта. В р-цию можно вводить каприловый, дециловый, лауриловый, миристиловый, цетиловый, стеариловый, эйкозиловый и другие амины, а также смесь аминов, напр., «кокоамин» (IV) (мол. в. 200—210), получаемый из масла кокосового ореха и содержащий главным образом лауриламин и немного его гомологов. I образуется при взаимодействии II, $Ca(OH)_2$ и фталевой к-ты при 93° в р-рителе, р-ция заканчивается за 1—2 часа. Напр., в реактор помещают 4 моля IV и при перемешивании и т-ре 71° медленно прибавляют 2 моля III (37%-ный водн. р-р). Через 60 мин. т-ру повышают до 176°, чтобы удалить воду. К образовавшемуся II прибавляют 1 моль $Ca(OH)_2$ и диспергируют в равном по весу кол-ве легкого минер. масла, прибавляют 2 моля амида фталевой к-ты и т-ру повышают до 93°, а затем (для сушки смеси) до 135°, после чего продукт фильтруют. Полученный р-р имеет d_{15}^{15} 0,8969, вязкость по Сейболту при 37° 279, цвет по шкале NPA 1,75, число нейтр-ции 1,74, зольность 1,6%, pH 9,9. Продукт можно разбавлять минер. маслом нафта, мало вязкими смазочными маслами, ароматич. углеводородами (бал., толуол), алкилированными нафталинами (α-метилнафталин), ацетоном, спиртом. Для растворения в легколетучем р-рителе следует брать соли с мол. в. 1200, зольностью 4,66%, представляющие собой прозрачные твердые в-ва.

К. Швецова-Шиловская

12362 П. Отпугивающие насекомых пиридиновые побочные продукты и процесс их применения. Тиссол, Гудхью (Pyridine by-product insect repellent and process of application. Tissol Carolyn E., Goodhue Lyle D.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2746899, 22.05.56

В качестве средства для отпугивания мух и комаров предложено применять наиболее высококипящую часть (т. кип. > 180°) продукта, получаемого при произ-ве гомологов пиридина путем конденсации альдегидов, кетонов или их смесей с аммиаком. При этом конденсация, напр. паральдегида (I) с NH_3, и отбор фракции с т. кип. > 180° ведутся по следующей технологич. схеме: I загружают в реактор из нержавеющей стали, вытесняют воздух N_2 и на каждые 11,22 моля I добавляют 87,74 моля безводн. NH_3, 1,04 моля бифторида аммония (катализатор), а также воду для образования 45%-ного р-ра NH_3. В плотно закрытом реакторе в течение 3 час. при перемешивании нагревают смесь до 255—260°; затем охлаждают до 20°, подкисляют 6 н. HCl до pH = 2 и отгоняют продукт с водяным паром до тех пор, пока дистиллят не перестанет показывать кислую р-цию. К остатку добавляют 30%-ный NaOH до pH = 11 и вновь перегоняют с паром; дистиллят подщелачивают 30%-ным NaOH и экстрагируют $CHCl_3$. Затем отгоняют р-ритель и фракционируют остаток, отделяя фракцию с т. кип. > 180° (выход ~8,4 моля, считая на средний мол. вес продукта-140). Выделенный продукт в 0,5—50%-ных р-рах или смесях с инертными наполнителями служит репеллентом; норма его расхода 0,1—1 *г* на 1 $м^2$ обрабатываемой поверхности.

Г. Швиндлерман

12363 П. Метод получения этиленбисдитиокарбамата цинка. Хатия (ジンク. エチレン. ビスヂチオカーバメートの製法. 蜂谷節夫) [川口化學工業株式會社 Кавигути кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 8418, 21.12.54

Изучена р-ция получения этиленбисдитиокарбамата Zn (I) из динатрийэтиленбисдитиокарбамата (II) и ее зависимость от т-ры и чистоты исходного II. При 40—100° получается I наивысшей степени чистоты, показавший лучшие результаты при применении для опрыскивания растений. К 152 *г* CS_2 при перемешивании и охлаждении до 10° добавляют одновременно 300 *мл* 20%-ного водн. р-ра этилендиамина и 535 *мл* 15%-ного водн. р-ра NaOH в течение 2,5 час., перемешивают еще 30 мин., нагревают до 80°, продувают воздух для удаления непрореагировавшего CS_2 и этилендиамина, нейтрализуют H_2SO_4 и получают желтый прозрачный р-р II. К полученному р-ру при 43° добавляют 1450 *мл* 20%-ного водн. р-ра 290 *г* $ZnSO_4$, белый осадок отфильтровывают и промывают водой до полного удаления H_2SO_4, высушивают при 30—35°, получают 249 *г* (85%) 94,1%-ного I. К р-ру 15 *г* 91,7%-ного II с т. пл. 79,5—81,5° в 75 *мл* воды при перемешивании прибавляют 170 *мл* водн. 10%-ного (по объему) р-ра $ZnSO_4$, поддерживая т-ру р-ции 50°, образующийся осадок промывают и высушивают при 30—35°, получают 11,7 *г* (95%) 92,7%-ного I. К р-ру 7,4 *г* 99,6%-ного II с т. пл. 82—83° в 37 *мл* воды при 60° прибавляют 63 *мл* 10%-ного р-ра $ZnSO_4$, получают 5,5 *г* (95%) 95,2%-ного I.

В. Каратаев

12364 П. Гермицидные моющие составы. Дарра, Джонсон (Germicidal detergent compositions. Darragh John L., Johnson Gordon B.) [California Research Corp.]. Пат. США 2746928, 22.05.56

Соли четвертичных аммониевых оснований (ЧАО), если их катион имеет мол. вес > 165 и хотя бы один из заместителей в нем является гидрофобным радикалом (алкил, алкиларил, алкоксиарил — с цепью от 6 до 26 атомов С), при 35—65° в водн. р-ре взаимодействуют с галоидом (лучше всего с J_2 или трийодидом), давая комплексные соединения, по своей бактерицидной активности намного превосходящие исходные соли ЧАО. 1 моль соли ЧАО поглощает 0,01—0,7 моля J_2, комплексно-связанный J_2 титруется тиосульфатом, но не вызывает посинения крахмальной бумажки. Смешивая йодные комплексы солей ЧАО с поверхностноактивными в-вами анионного типа (напр., с додецилбензолсульфонатом Na (I), лаурилсульфатом (II), продуктами сульфирования керосиновых и масляных фракций парафинистых нефтей и т. п.), получают моющие составы с большой бактерицидной активностью; для стабилизации пены иногда добавляют изопропаноламид лауриновой к-ты (III). Предложены составы: 95—99% I или II, 1—5% хлористого додецилбензилтриметиламмоний йода, хлористого додецилбензилдиметилбензиламмония йода (оба с содержанием J_2 в 10%) или хлористого додецилбензилдиэтилэтаноламмоний йода (IV), содержащего 20% J_2; на 100 вес. ч. смеси добавляют 10—30 вес. ч. III. В некоторых случаях кол-во детергента может быть от 70 до 99.5%. Жидкие составы: 45% I или II, 1% IV (содержащего 20% J_2), 12% III, 26% C_2H_5OH и 16% воды (или 28% C_3H_7OH и 14% воды). Сухой состав: 38% I, 6 % IV (с содержанием J_2 в 10%), 56% Na_2SO_4; получают также высушиванием из соответствующего состава, содержащего воду. Предлагаемые составы обладают хорошими моющими свойствами, не разъедают кожу и текстиль, не вызывают коррозии, при испытании они за короткое время (5—60 мин.) практически полностью убивали бактерий *Staphylococcus*

aureus, Escherichia coli и *Bacillus cereus*. Кроме указанных ЧАО, для приготовления моющих составов пригодны также бромистые соли цетилтриметиламмония (триметиламмоний — ТА, аммоний — А), октадецилдиметилбензил-А, N-цетил-пиридиния, хлористые соли *n-трет*-октилфеноксиэтоксиэтилдиметилбензил-А, N-(лаурилколаминоформилметил)-пиридиния, лаурилоксифенил-ТА, метосульфаты цетиламинофенил-ТА, додецилфенил-ТА. Г. Шзиндлерман

12365 П. Реакция хлоранилина с изопропилгалоидформиатом. Стрейн (Reaction of chloroaniline and isoprоpyl haloformate. Strain Franklin) [Columbia-Southern Chemical Corp.]. Пат. США 2734911, 14.02.56

Изопропил-N-хлорфенилкарбаматы ф-лы $Cl_nC_6H_{5-n}$-$NHC(=O)OCH(CH_3)CH_3$, где $n = 1$—5, или их смеси получают р-цией изопропилгалоидкарбоната ф-лы $XC(=O)OCH(CH_3)CH_3$, где X — галоид, с моно- или полихлоранилином (напр., *о*-, *м*-, *n*-хлор, 2,3-,2,5-дихлор-, 2,4,6-трихлор-, тетрахлор- и пентахлоранилином) или их смесью лучше в присутствии в-в, связывающих HX (окислов, гидроокисей, карбонатов или бикарбонатов щел. или щелзем. металлов, органич. оснований, напр. C_5H_5N, основания триметилфениламмония и др.) при т-ре выше т-ры замерзания смеси, но < 15°, лучше при 0—10° (при более высокой т-ре снижается выход). Р-цию лучше проводить в присутствии органич. р-рителей (CCl_4, $CHCl_3$, $C_2H_4Cl_2$, тетрахлорэтилена, C_6H_6, толуола, ксилола, ацетона и др.), но возможно проведение процесса без р-рителей. Если хлоранилин при т-ре р-ции является твердым, то употребляют р-ритель; если продукт р-ции — твердое в-во, то р-ритель можно вводить в смесь по окончании р-ции. Мол. соотношение реагентов может быть различным, но обычно берут эквимолярное их кол-во (тогда основания для связывания HX вводят на 5—10 мол.% больше теоретич. кол-ва) или небольшой избыток хлоранилина; в последнем случае вводят соответственно меньше основания. Порядок смешения реагентов может быть различным: если употребляют р-ритель, то, напр., изопропилхлоркарбонат (I) добавляют к смеси хлоранилина, основания (напр., водн. р-р NaOH) и р-рителя (напр. тетрахлорэтилена); можно добавлять основание к смеси хлоранилина, р-рителя и I. К 638 *г м*-хлоранилина при 0—10° и перемешивании в течение 3 час. прибавляют по каплям отдельно 612,5 *г* I и 840 *г* 25,5%-ного водн. р-ра NaOH. Перемешивание продолжают 1 час, затем добавляют 500 *мл* C_6H_6. Бензольный р-р промывают 2 раза разб. HCl и водой, сушат над Na_2SO_4. При перегонке получают 1016,7 *г* изопропил-N-3-хлорфенилкарбамата в виде вязкого масла, которое медленно кристаллизуется; т. кип. 149°/2 *мм*; $n^{20}D$ 1,5388; т. пл. 40,7—41,1°. Аналогично из 127,6 *г о*-хлоранилина получают 193,8 *г изо*пропил-N-2-хлорфенилкарбамата, $n^{20}D$ 1,5325, а из 2,5-дихлоранилина и *n*-хлоранилина получают соответственно изопропил-N-2,5-дихлорфенилкарбамат, т. пл. 71—72°, и изопропил-N-4-хлорфенилкарбамат, т. пл. 104—105°. Указанный процесс может быть непрерывным, если реагенты непрерывно вводить в реакционную зону с одновременным удалением из нее соответствующей части реакционной массы, а непрореагировавшие реагенты и р-ритель возвращать в зону р-ции. Изопропил-N-монохлор- и изопропил-N-полихлорфенилкарбаматы являются гербицидами. Их применяют с разбавителями, как таковые и в смеси с другими гербицидами. И. Шалавина

См. также: Инсектициды: синтез 11227; химия 11212; произ-во 12199, 12215; строение и активность 4793Бх; передвижение в растениях 4742Бх, 4743Бх; детоксикация 4772Бх; влияние на обмен у насекомых 4783Бх; токсикология 11787. Бактерициды и фунгициды: синтез 11358, 11382, 11385, 11387; произ-во 12198, 12206; предохранение древесины 12623—12625, 12635; бактерицидное действие 4539Бх. Регуляторы роста: синтез 11317; выделение из растений 4166Бх, 4734Бх; распределение в растениях 4735Бх; ферменты, разрушающие ауксины 4732Бх; действие 4733Бх, 4736Бх, 4737Бх, 4750Бх; торможение прорастания картофеля при хранении 12845.

ДУШИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА. ЭФИРНЫЕ МАСЛА. ПАРФЮМЕРИЯ И КОСМЕТИКА

Редактор *В. П. Белов*

12366. Эфиромасличная промышленность Германии. Вагнер (L'industrie allemande des essences. Wagner Alfred), Inds parfum., 1957, **12**, № 2, 59—67 (франц.)

Обзор существующих в эфиромасличной пром-сти ГДР и ФРГ фирм, история их возникновения и развития. Е. Смольянинова

12367. Вклад немецких химиков в современную технику изучения и производства эфирных масел. Томас (Il contributo della chimica tedesca alle tecniche moderne di studio e di produzione delle essenze. Thomas H. K.), Riv. ital. essenze profumi, piante offic., olii veget., saponi, 1957, **39**, № 1, 5—8 (итал.)

Доклад на I Международном конгрессе по изучению эфирных масел (Реджо Калабрия, Италия, март 1956 г.). Описаны изменения в размещении парфюмерной пром-сти ГДР и ФРГ после второй мировой войны и отмечены достижения немецких химиков в изучении эфирных масел. А. Верещагин

12368. Ирисовый корень. Курт (Iriswurzel. Kurt Gunther), Riechstoffe und Aromen, 1957, **7**, № 6, 166—167 (нем.)

Описаны технология обработки корней ириса перед извлечением из них эфирного масла; отличительные признаки сортов ириса, способы извлечения масла из корней и применение его в парфюмерии. С. Кустова

12369. Болгарское гераниевое масло. Николов (Bulgarian oil of zdravetz. Nikolov Nikola), Soap, Perfum. and Cosmetics, 1956, **29**, № 11, 1241—1243 (англ.)

Найдено, что для различных образцов масла *Geranium macrorrhizum* L. физ.-хим. константы меняются в пределах $n^{40}D$ 1,5020—1,5148, d^{40} 0,9380—0,9610; $[\alpha]D$ (100 *мм*) от —4° до —9°6′; т. зам. 22—34°; т. пл. 34—50°; кислотное число 1—2,5; эфирное число (ЭЧ) 5,8—15,4; ЭЧ после ацетилирования 20,15—50,40; содержание стеароптенов (после охлаждения до —15°) 41,75—52,80%. Выход масла из растения, произрастающего в сухом месте, больше, чем из растущего во влажном и из собранного в 4 часа дня, чем в 10 час. утра. Стеароптены, выделенные из масла, не однородны. С. Кора

12370. Состав эфирного масла черного перца *Piper nigrum*. Хассельстром, Хьюитт, Конигбейкер, Риттер (Composition of volatile oil of black pepper, *Piper nigrum*. Hasselstrom Torsten, Hewitt Eric J., Konigsbacher Kurt S., Ritter John J.), J. Agric. and Food Chem., 1957, **5**, № 1, 53—55 (англ.)

Изучен состав масла (М), полученного из высушенных на солнце и измельченных семян черного перца, собранных в 1950 г. в провинции Малабар (Индия). Семена содержат 5,9% жирного масла и 3,2% М, которое получают перегонкой с паром с последующей экстракцией эфиром, промывкой эфирного слоя разб. водн. р-рами H_3BO_3 и $NaHCO_3$. После отгонки эфира М имеет $n^{25}D$ 1,4730, *d* 0,8500. Для выделения и очистки

компонентов М, наряду с обычными методами, применено хроматографирование на окиси алюминия (приведена схема разделения компонентов М). Из М выделены и идентифицированы следующие компоненты (в %): α-пинен 14, β-пинен 23, 1-α-фелландрен 7, *dl*-лимонен 25, β-кариофиллен 19, эпоксидигидрокариофиллен 0,1, фенилуксусная к-та 0,2, дигидрокарвеол 2, пиперональ 0,5, криптон 0,1, пиперидин 0,1, спирт $C_{10}H_{18}O$ 0,1, спирт $C_{15}H_{26}O$ 0,1, спирт $C_{15}H_{24}O$ 0,1, цитронеллол 0,1, соединение $C_{15}H_{32}O_4$ с т. пл. 97°, $C_9H_{16}O_2$ с т. пл. 161° 0,1, $C_{10}H_{10}O_2$ с т. пл. 234—235° 0,1, высококипящие компоненты 4, остаток 2,3.
Н. Любошиц

12371. **Эфирное масло из древесины ароматного кедра. Накацука, Хиросэ** （インセンスシダー材の精油. 中塚友一郎，廣瀬敬之），日本林學會誌, Нихон рингаккайси, J. Japan. Forest. Soc., 1955, 37, № 8, 352—353 (японск.; рез. англ.)

12372. **К вопросу о выделении цитраля из окисленного кориандрового масла. Поляков А. Ф., Курц Э. А.,** Тр. Краснодарск. ин-та пищ. пром-сти, 1956, вып. 13, 33—37

Изучено влияние pH среды на степень образования стабильных бисульфитных соединений цитраля (I) при его сульфитной обработке. Показана возможность применения в качестве нейтрализующего агента вместо бикарбоната ~60%-ной H_2SO_4. Найдено, что наименьшие потери I наблюдаются в том случае, если в течение 1 часа равномерно приливать H_2SO_4, не допуская снижения pH среды < 7. Даже временное (в течение 10—15 мин.) снижение pH до 5—4 может привести к резкому увеличению потерь цитраля (до 50—60%). Рекомендуется следующее соотношение реагирующих в-в при сульфитной обработке I в присутствии H_2SO_4: 1 моль I, 2,2—2,3 моля сульфита, 1,4—1,5 эквивалента H_2SO_4.
В. Кашников

12373. **Выделение ментола из польских сортов эфирного масла перечной мяты. Малэк** (Wyodrębnienie mentolu z krajowego olejku miętowego. Małek Bernard), Biul. Państw. inst. nauk. leczn. surow. rośl. Poznaniu, 1956, 2, № 4, 193—201 (польск.; рез. русск., нем.)

Предложен метод выделения ментола (I) нагреванием эфирного масла (М), содержащего 53,3% I и ~30% ментена, с порошкообразной H_3BO_3 на кипящей водяной бане под давл. 30 *мм*. На 3 моля I берут 1 моль H_3BO_3 с 20% избытком. После отгонки выделившейся во время р-ции воды, отгоняется ~30% М (12 мин.). Остаток от перегонки кристаллизуют (12 час., −5°), выделенный эфир отделяют центрифугированием от М и перегоняют с водяным паром, получая почти чистый I. Выход I после перекристаллизации 40%. Из водн. р-ра регенерируется ~70% H_3BO_3.
А. Зеленецкая

12374. **Стандартизация эфирных масел Югославии. Туцаков** (The standardisation of Yugoslavian essential oils. Tuçakov Yovan), Soap, Perfum. and Cosmetics, 1957, 30, № 6, 616—622 (англ.)

См. РЖХим, 1957, 52629.

12375. **Промышленность душистых веществ в США. Бедукян** (L'industrie des produits aromatiques aux Etats-Unis. Bedoukian Paul Z.), Inds. parfum et cosmét., 1957, 12, № 4, 126—131, № 5, 155—165 (франц.)

Историч. обзор развития пром-сти душистых в-в в США с перечислением всех существующих и существовавших фирм. Дан перечень выпускаемых синтетич. душистых в-в, их стоимость в 1907 г., 1908 г., 1910 г., 1917—1919 г. и 1921 г. и объем произ-ва. Из новых душистых в-в отмечены макроциклич. соединения с запахом мускуса (кетоны, лактоны и эфиры); новый фиксатор «фантолид»; попол и его ацетат; синтетич. родинол и цитраль (последний получают из ацетилена); палатон и циклотен (2-окси-3-метил-2-циклопентан-он-1), образующиеся при деструктивной перегонке твердых пород древесины; вельветин (конденсация изоцитраля с кетонами) и др. Указывается на получение фенилэтилового спирта р-цией Гриньяра и получение больших кол-в мирцена из скипидара.
Е. Смольянинова

12376. **Непрерывное получение метилового эфира рицинолевой кислоты. Семенов В. П.,** Маслоб.-жир. пром-сть, 1957, № 6, 44

Предложена схема непрерывного процесса получения метилового эфира рицинолевой к-ты (I, эфир) — первой стадии получения энантола. В реакционный аппарат через люки загружают гранулированный KOH и для предотвращения спекания — кольца Рашига. Аппарат имеет рубашки для обогрева паром и охлаждения водой. Пары метанола из испарителя через распылитель поступают в нижнюю часть аппарата через перфорированное дно. Касторовое масло из бака через патрубок и распределительную сетчатую тарелку подается в верхнюю часть аппарата. Метанолиз касторового масла проходит на поверхности KOH в зоне конденсации паров метанола. Полученный I собирают в конусе реактора, откуда он, пройдя гидравлич. затвор, поступает во флорентины для подкисления и далее на промывку и подсушку. Высушенный продукт через приемники, работающие попеременно, подается в пиролизные печи. Избыток паров метанола отводится в холодильник и после конденсации снова возвращается в произ-во.
Е. Киселева

12377. **Международный подкомитет по пищевым отдушкам и приправам. Джейкобс** (International subcommittee on flavors and condiments. Jacobs Morris B.), Amer. Perfumer and Arom., 1957, 69, № 6, 61, 64 (англ.)

Обсуждается деятельность подкомитета по пищевым отдушкам и требования, предъявляемые к последним.
Е. Смольянинова

12378. **Наиболее популярные духи в Соединенных Штатах. Обзор современного производства. Швейсхеймер** (The most popular perfumes in the United States. A survey of recent ratings. Schweisheimer W.), Perfum. and Essent. Oil Rec., 1957, 48, № 6, 288—290 (англ.)

Перечислены типы различных отдушек, выпускаемых США (запахи отдельных цветов, букетов цветов, восточные, фруктовые, фантазийные и т. д.) и приведена их рецептура.
Е. Смольянинова

12379. **О происхождении названия «Оподельдок». Юнгкунц** (Wie kam das Seifenliniment «Opodeldok» zu seinem Namen? Jungkunz Rob.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1957, 83, № 11, 293 (нем.)

12380. **Косметика и косметология. Уолл** (Cosmetics and cosmetology in general education. Wall Florence E.), J. Soc. Cosmetic Chemists, 1957, 8, № 3, 169—177 (англ.)

12381. **Глицерин в косметических и туалетных препаратах. Уэлс** (Glycerin in cosmetics and toilet preparations. I. Introduction and recapitulation. Wells F. V.), Soap, Perfum. and Cosmetics, 1957, 30, № 2, 194—196, 218 (англ.)

Описаны свойства и применение глицерина (I) в косметике: в кремах для бритья, смягчающих и отбеливающих кремах, румянах, лосьонах для рук, жидких пудрах и зубных порошках, зубных пастах и др. I является хорошим р-рителем для ряда фармацевтич. и душистых экстрактов, что дает возможность получить более конц. р-ры; применяется как консервант для некоторых фармакологич. препаратов. I не оказывает токсич. эффекта на кожу и рекомендуется при лечении отдельных видов реактивных дерматитов в

виде пасты, состоящей из равных частей I, окиси цинка, талька и воды. Т. Волкова

12382. Лечебные травы в косметике. IV. Линдеман (Heilpflanzen in der Kosmetik. Lindemann Günther), Riechstoffe und Aromen, 1956, 6, № 7, 205—206 (нем.)

Описаны свойства и применение в косметике цветов маргаритки (*Bellis perennis*) и слизистых в-в. Указано, что цветы *B. perennis* содержат сапонин, винную, яблочную, уксусную и щавелевую к-ты, дубильные в-ва, жирные и эфирные масла. Цветы применяют в косметич. средствах против загрязнения кожи, в масках и компрессах для лица, против родимых пятен. Слизистые в-ва, дающие с холодной или горячей водой вязкие жидкости, оказывают на кожу смягчающее и успокаивающее действие. Часть III см. РЖХим, 1957, 72779. А. Войцеховская

12383. Масло медовой травы в косметике. Нейман (Johanniskrautöl in der Kosmetik. Neumann H.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1957, 83, № 12, 340—341; Riechstoffe und Aromen, 1957, 7, № 7, 198—199 (нем.)

Медовая трава (*Hypericum perforatum*) (МТ) содержит эфирное масло (0,1—0,3%), красящие в-ва — гиперицин (I) и гиперозид, смолы, парафины, стерины, холин, пектин, кверцетин, дубильные в-ва. Плоды МТ содержат антибактериальные в-ва. В косметич. средства вводят масло МТ. Для его получения свежие цветы МТ заливают растительным маслом и хранят на солнечном свету 6—8 недель. В результате брожения и энзиматич. процессов I переходит в жирорастворимую форму. Лучше других I растворяют масло пшеничных зародышей, оливковое масло слабее, минеральные — не растворяют. Найдено, что на обработку целесообразнее брать весь венчик для извлечения антибактериальных в-в и эфирных масел. Облучение солнечным светом не обязательно. Масло МТ можно получать также из сушеного растения путем ферментации; содержание I 0,005—0,007%. Более эффективно применение препаратов, содержащих I при облучении солнечным светом. При совместном употреблении масла МТ, витаминов и гормонов 3—15-мин. облучение усиливает действие последних. Водосодержащие препараты переносятся кожей лучше безводных. Масло МТ в чистом виде или в смеси с другими маслами применяется как масло для кожи, средство против солнца, против морщин, в масках, кремах, лосьонах и других эмульсиях. А. Войцеховская

12384. Душистые химические вещества для косметики. Швейсхеймер (Flavorstoffe gewinnen immer weitere Verbreitung. Aromatische Chemikalien für kosmetische Zwecke. Schweisheimer W.), Riechstoffe und Aromen, 1957, 7, № 7, 204—206 (нем.)

Описаны новые душистые в-ва, выпускаемые фирмой Dow Chemical Company. Цитровиол (нопилацетат) имеет запах линалилацетата, доризил (ацетаты насыщ. циклич. спиртов) имеет запах роз и лилий; С—64 (4-*трет*-бутилциклогексанон), бесцветное кристаллич. душистое в-во, устойчивое в к-тах и щелочах с запахом пачули. С—66 (4-циклогексилциклогексанон), бесцветная жидкость, с запахом цитронеллаля, циклотен (2-окси-3-метил-2-циклопентенон-1), синалил D — бесцветная жидкость с запахом высокоочищенного линалилацетата, пренталин — жидкость от светло-янтарной до соломенной окраски, с крепким цветочным запахом, α-метилкоричный альдегид — светло-желтая жидкость с запахом корицы, ангелика R. P.— с запахом перечно-фруктового ангеликового оттенка. Указано применение перечисленных душистых в-в и приведен ряд рецептур. Е. Киселева

12385. Применение маточного молочка пчелы в косметике. Шмидт (Der Königin-Futtersaft von kosmetischer Warte aus beleuchtet. Schmidt Hans Walter), Parfüm. und Kosmetik, 1956, 37, № 8, 416—418 (нем.; рез. англ., франц.)

Рекомендуется применение в косметике стабилизированного маточного молочка пчелы (Geleé Royale), состоящего на 97% из неорганич. части, углеводов, липоидов, протеинов (20 аминокислот), комплекса витамина B, витамина T, пантотеновой к-ты, и на 3% из более активной части (неизученной) — ферментов и биокатализаторов. А. Войцеховская

12386. Краски для волос в США. Швейсхеймер (Haarfärben in USA. Schweisheimer W.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1956, 82, № 2, 36—37 (нем.)

В США до 95% всех красок для волос содержат *n*-фенилендиамин (I). Препараты I растворимы в воде и спирте, легко окисляются, придают прочную, устойчивую к действию воды и воздуха, а для некоторых препаратов и к действию света, окраску волосам. I легко растворяется в роговом в-ве волоса. Для избежания вредного действия следует пользоваться хорошо очищ. I, содержащим $\leqslant 1\%$ NH_3, и как можно тщательнее готовить применяемый для окисления р-р H_2O_2 или таблетки H_2O_2 с мочевиной. А. Войцеховская

12387. Химия ацетоглицеридов и применение их в косметике. Ньюман (The chemistry of acetoglycerides and their uses in cosmetics. Newman H. G.), J. Soc. Cosmetic Chemists, 1957, 8, № 1, 44—54 (англ.)

Описаны физ.-хим. свойства ацетоглицеридов. Отмечено, что они находят широкое применение в косметике, так как делают изделия более пластичными и однородными в течение долгого периода времени. Приведены рецептуры и методы приготовления губных помад, различных кремов и лосьонов, содержащих ацетоглицериды. И. Вольфензон

12388. Кожа, жиры и кожные кремы. Шварц (Haut, Fette und Hautcremes. Schwarz Hans), Riechstoffe und Aromen, 1956, 6, № 3, 70—73 (нем.)

В состав косметич. кремов входят глицериновые эфиры олеиновой, пальмитиновой и стеариновой к-т и лецитин (для питания кожи). Кремы консервируют эфирами галловой к-ты. Крем, содержащий до 40% лецитина, применяют как тонизирующее средство. Недостаток витамина A вызывает дегенерацию, ороговение клеток, шелушение и морщинистость кожи. Против угрей и других загрязнений кожи рекомендуется применение крема, содержащего морковное масло. Отбеливающий препарат, содержащий перекиси, оказывает эффективное действие при предварительном смачивании кожи кислым р-ром. Кремы, содержащие молочную к-ту и перекись Mg, являются средствами против веснушек. А. Войцеховская

12389. Новые методы анализа в косметике. Мак-Доно, Моккей, Бердик (Cosmetic knowledge through instrumental techniques. McDonough E. G., Mackay D. A. M., Berdick M.), J. Soc. Cosmetic Chemists, 1957, 8, № 3, 126—138 (англ.)

О применении в косметике новых методов анализа — хроматографии, спектрометрии, термогравиметрии и др. И. Вольфензон

12390. Активные моющие средства, способствующие растворению парфюмерных масел. Бергвейн (Waschaktive Stoffe als Lösungsvermittler für Parfümöle. Bergwein Karl), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1957, 83, № 2, 35—36 (нем.)

Описаны свойства и области применения различных активных моющих средств, способствующих растворению парфюмерных масел в косметич. продуктах. Е. Киселева

12391. Метиленхлорид — распылитель в аэрозольных смесях. Скрыпа, Шаннон (Methylene chloride in aerosol propellant mixtures. Skrypa Michael J., Shannon Harold K.), Soap and Chem. Spe-

cialties, 1956, 32, № 7, 121—124, 145, 147, 149, 151, 177 (англ.)

Обсуждаются свойства распыляющих аэрозольных смесей. Указано, что смесь равных кол-в метиленхлорида (I) и фреона 12 (II) вполне заменяет применявшуюся ранее для распылительных аэрозолей с низким давлением смесь II и фреона 11 (III). Смесь I—II наиболее хороший и дешевый р-ритель для инсектицидов, смол и других органич. ингредиентов. Нежелательно применение I в водн. средах из-за большой скорости гидролиза. Некоторые аэрозольные клапаны не выдерживают высокой конц-ии I в соединении с некоторыми другими р-рителями; в таких случаях часть I заменяют на III. Смесь I—II успешно применяют для изготовления домашних дезодорантов, искусств. снега, акриловых покрытий и т. д. Н. Соловьева

12392. Контейнеры для косметических аэрозолей. Рес (Cosmetic aerosol containers. Raehs W.), Perfum. and Essent. Oil Rec., 1957, 48, № 6, 300—302 (англ.)

Обзор существующих контейнеров для аэрозолей и методов их заполнения. Е. Смольянинова

12393. Незащищенные стеклянные емкости для аэрозолей. Пиктхолл (Unprotected glass aerosols. Pickthall Jack), Soap, Perfum. and Cosmetics, 1957, 30, № 2, 171—180 (англ.)

Указано, что применение незащищенных стеклянных бутылок для аэрозолей с низким давлением недопустимо, так как они легко разбиваются с сильным взрывом при падении с небольшой высоты. Указано, что если бутылки покрыть плотным слоем из пластмассы и укрепить клапан, то они не будут так легко разбиваться и осколки не будут рассыпаться. Э. Симановская

12394. Проблемы коррозии в парфюмерной и косметической промышленности. Руссо (Les problèmes de la corrosion dans les industries de la parfumerie et de la cosmétologie. Rousseau J.), Inds parfum., 1957, 12, № 3, 83—85 (франц.)

Разбираются причины порчи оборудования, сырья и эфирного масла. Указывается, что коррозия оборудования может быть вызвана парами воды и спирта (электролит); в произ-ве пудры коррозия оборудования вызывается пылью. При строгом соблюдении режима работы, правил упаковки и перевозки можно уменьшить потери от коррозии на 60%. А. Зеленецкая

См. также: Об углеводороде $C_{12}H_{10}$ из эф. масла *Artemisia scoparia* 11418. Исследование содержания эф. масел и хамазулена в *Achilles* 4716Бх. Азуленальдегиды и азуленнитрилы 11229. Би-полициклич. азулены 11230. Синтезы: некоторых замещенных бензилйодидов 11235; цитраля из изопрена 11413. Получение β-ионона 11414. Самоокисление (+)-лимонена 11415. Исследование в ряду терпена 11416, 11417, 11420. Определение альдегидов 11075

ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Редактор *В. С. Чельцов*

12395. Влияние гидрофильных жидкостей на желатину фотографических эмульсий, применяемых в ядерной физике. Виньерон, Женен, Шастель (Influence des liquides hydrophiles sur la gélatine des émulsions photographiques utilisées en physique nucléaire. Vigneron L., Génin J. Mme, Chastel R.), J. phys. et radium, 1955, 16, № 3, 179—182 (франц.)

Исследовано влияние сушки толстослойных фотографич. материалов на размеры следов α-частиц. Высушивание эмульсий, пропитанных H_2O, проводили на воздухе, в вакууме и погружением в гидрофильные жидкости (напр., ацетон). Высушивание гидрофильными жидкостями удлиняет горизонтальные размеры следов без изменения вертикальных размеров. Изменение размеров следов вызвано пористой структурой эмульсии, дегидратированной жидкостью, что подтверждено непосредственным взвешиванием эмульсии. При вторичном набухании эмульсии в H_2O пористая структура нарушается и при высушивании на воздухе или в вакууме получается эмульсия без пор. Ю. Мошковский

12396. Измерение pH фотографических растворов. Уэлливер, Бейтс (pH measurement of photographic solutions. Welliver L. G., Bates T. E.), Photogr. Engng, 1956, 7, № 3-4, 165—170 (англ.)

Рассматриваются факторы, влияющие на результаты измерений pH фотографич. р-ров: тип потенциометра, т-ра, буферные р-ры, электроды, правильность измерений и обращения с прибором, уход за электродами. Даются соответствующие рекомендации. При соблюдении стандартных условий воспроизводимость измерений pH в лаборатории должна быть в пределах ± 0,05; для различных лабораторий отклонения pH могут быть ± 0,07. К. Мархилевич

12397. О применении органических веществ в фотографической промышленности. Оба (寫眞化學における有機化合物の應用. 大庭成一）, 有機合成化學協會誌, Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan, 1957, 15, № 5, 233—240 (японск.)

12398. Факторы быстрого проявления кинопозитивной пленки и их зависимость от температуры. Фортмиллер, Эксли, Айвс, Джеймс (Factors involved in the rapid development of motion-picture positive film, and their dependence on temperature. Fortmiller L. J., Exley N. A., Ives C. E., James T. H.), Photogr. Engng, 1956, 7, № 3-4, 171—181 (англ.)

Исследована зависимость проявления от т-ры при использовании различных проявителей. Скорость (С) проявления изображения фенидоновым проявителем при pH 13, при т-ре от 4,9° до 40,2° определяется почти полностью С диффузии; С образования вуали не зависит от диффузии. Форма характеристич. кривой очень мало зависит от т-ры. На микросрезах видно, что бóльшая часть освещенных зерен проявлялась до определенной глубины, далее которой проявление незначительно. При данном времени проявление распространялось на бóльшую глубину в менее экспонированных участках. С проявления метологидрохиноновым проявителем с содой при pH 8,5 и т-ре от 10 до 60° всегда определяется С хим. р-ции. При повышении т-ры относительная С проявления в менее экспонированных участках увеличивалась быстрее, чем в более экспонированных. Форма характеристич. кривой изменялась с повышением т-ры. Проявление проходит равномерно по глубине эмульсионного слоя. В сильно экспонированных участках С проявления определяется диффузией, а в слабо экспонированных — С р-ции. Метоловые проявители с pH 9,5—10,75 показывают постепенные переходы от процесса, определяемого диффузией, к процессу, определяемому С хим. р-ции. С повышением т-ры при проявлении до постоянной γ чувствительность увеличивается, но возрастает также вуаль. При проявлении до постоянной величины вуали чувствительность уменьшается при повышении т-ры. При всех условиях оптич. плотность была почти пропорциональна кол-ву Ag. Температурный коэф. проявления изображения увеличивается с уменьшением экспозиции, но всегда меньше температурного коэф. вуали. Сравнение характеристич. кривых, полученных при экспонировании обычным путем и через основу,

показало, что диффузия влияла на С проявления и это влияние увеличивается с повышением т-ры. Изменение характеристич. кривой с повышением т-ры вызывается двумя причинами — изменением энергии активации проявления с изменением экспозиции и возрастанием роли диффузии, так как С хим. р-ции возрастает с повышением т-ры. К. Мархилевич

12399. Исследование выявляющей способности различных эмульсионных слоев. Кардас (A study of the information capacities of a variety of emulsion systems. Kardas Raymond S.), Photogr. Engng, 1955, 6, № 3, 190—202 (англ.)

Для выяснения условий наилучшего выявления деталей объекта съемки на фотографич. снимке исследован ряд панхроматич. пленок в отношении их разрешающей способности (РС) при различном контрасте (γ) и экспозиции (Э). Выбор Э, основанный на обычных критериях светочувствительности, часто не совпадает с требованием получения максим. РС при низкой γ. Полученные результаты рассмотрены в применении к аэрофотографии. Описан способ оценки и графич. выражения выявляющей способности фотографич. материалов и испытаны различные панхроматич. пленки. С. Бонгард

12400. Об искусственном старении мелкозернистых фотографических слоев малой чувствительности. Лимонова В. Б., Матвеева Л. В., Праці Одеськ. ун-ту. Тр. Одесск. ун-та, 1956, 146, Зб. студ. робіт, Сб. студ. работ, № 4, 167—170

Изучалось ускоренное термич. старение малочувствительных фотографич. слоев типа Липпмановских. Свежеприготовленную эмульсию наносили на пластинки, студенили 20 мин., трижды промывали дистил. водой, сушили в течение суток и помещали в термостат с определенной влажностью и т-рой. Выдерживаемые в термостате пластинки повышали светочувствительность (С); в интервале т-ры 20—52,5° повышение С не сопровождалось ростом вуали. Максимум повышения С достигался при выдерживании пластинок в термостате 6 час. для всех испытанных степеней влажности (0%; 50%; 65%); наибольшее повышение С наблюдалось при относительной влажности воздуха 50%. С. Бонгард

12401. Изучение цветоделительного экспонирования многослойных пленок. Часть 3. Гэнда (多層フイルムの分解露光に關する研究. 第 3 報. 源田秀二郎), 日本寫眞學會誌, Нихон сясин гаккай Си, J. Soc. Scient. Photogr. Japan, 1956, 18, № 4, 120—132 (японск.; рез. англ.)

Исследованы различные условия раздельного экспонирования цветных пленок. С учетом пропускания светофильтров определена требуемая экспозиция. Установлены оптимальные т-ры проявителя и продолжительности проявления. Для сенситометрич. оценки цветной пленки изготовлены три прозрачных цветных оптич. клина, а также клинья на бумаге. Определена плотность вуали цветного негатива и теоретически вычислены экспозиции, которые должны быть применимы при печати с данного негатива. Часть 2 см. РЖХим, 1958, 2422. С. Бонгард

12402. Современное состояние маскирования как метода цветовой коррекции в цветной фотографии. 2. Онума, Ватанабэ (天然色寫眞における色補正の方法としての Masking に關する最近の研究について. 其の二. 大沼康男, 渡邊健三), 日本寫眞學會誌, Нихон сясин гаккай Си, J. Soc. Scient. Photogr. Japan, 1956, 18, № 4, 133—142 (японск.)

Обзор патентов по различным методам внутреннего маскирования, получения масок в спец. слое многослойной пленки и раздельного (внешнего) маскирования. Часть I см. РЖХим, 1957, 78331. С. Бонгард

12403. Защитные и противоореольные слои на пленках для цветных комбинированных съемок. Розенталь Л. В., Чураева А. М., Техника кино и телевидения, 1957, № 8, 43—45

Противоореольный слой (ПС) из сажи, диспергированной в ацетофталате целлюлозы, отличается высоким качеством. Применение такого ПС целесообразно для защиты ИК-чувствительных материалов от лучей, отраженных от основы. Такая защита важна при цветной комбинированной съемке по методу блуждающей маски. Сравнительное испытание действия ПС из сажи и ПС из дисперсии Ag в желатине показало, что кривые поглощения в ИК-лучах и микрофотометрич. кривые резкости края изображения практически совпадают. Оптич. плотность маски при ПС из сажи равна 2,4, а при ПС из Ag — 2,0. Преимуществом ПС из сажи является полное удаление его при обработке пленки, в то время как обесцвеченный ПС из Ag остается в пленке и ухудшает изображение. Исследование ацетофталата целлюлозы показало его термич. стабильность в пределах до 100°. К. Мархилевич

12404. Описание способа телколор. Монакези (Presentiamo il telcolor. Monachesi Paolo), Progr. fotogr., 1957, 64, № 9, 371—373 (итал.)

Описан негативно-позитивный процесс телколор (ТК). Особенностью пленки ТК нового типа является иное расположение эмульсионных слоев, а именно — зеленочувствительный слой, в котором образуется пурпурный краситель, находится у подложки, что способствует увеличению разрешающей способности и получению больших увеличений с малоформатных негативов. Пленка ТК имеет чувствительность 14/10° DIN и большую широту. Обработка пленки ТК: проявление (18°) 7—8 мин.; промывка в проточной воде 15—20 мин.; отбеливание 5 мин.; промывка 10 мин.; фиксирование 5 мин.; промывка 20 мин. Фотобумага ТК — трехслойная, без желтого слоя-светофильтра, повышенной чувствительности. Обработка отпечатков: проявление 3 мин.; промывка 10 мин.; отбеливание с фиксированием 6—8 мин.; промывка 20 мин. Приведены также условия обработки при повышенной т-ре промывной воды. К. Мархилевич

12405. Печать цветных отпечатков с цветных негативов. Пиронек, Сайверуд, Воглсонг (Printing the color negative. Pieronek Val R., Syverud Warren L., Voglesong William F.), Photogr. Sci. and Techn., 1956, 3, № 4, 145—156 (англ.)

Рассматривается аддитивная печать позитивов с цветных негативов Кодаколор (с маскирующими компонентами) на позитивной пленке Кодак тип С в связи с различием негативов по цветовому балансу вследствие неодинаковых условий съемки, обработки и др. Описывается печать на рулонной цветной фотобумаге и работа с различными негативами для достижения правильной цветопередачи даже при отсутствии баланса по контрасту. Описывается организация массовой аддитивной цветной печати и методы лабор. контроля процесса для каждой партии цветного фотографич. материала в данных условиях обработки. Статья иллюстрирована рисунками, схемами и диаграммами. Л. Крупенин

12406. Современный гуммиарабиковый процесс. Бейкер (Bi-gum up-to-date. Baker T. Thorne), Brit. J. Photogr., 1957, 104, № 5076, 506 (англ.)

В упрощенном гуммиарабиковом способе фотографии вместо неудобного в работе гуммиарабика применяют поливиниловый спирт. Типовой состав слоя для нанесения на бумагу: 10%-ный р-р поливинилового спирта 10 *мл*, 20%-ный р-р поливинилового спирта 10 *мл*, насыщенный раствор $(NH_4)_2Cr_2O_7$ 3—5 *мл*; жженая сиена 1 *г*, смачивающее в-во 1 *мл*. Конц-ию $(NH_4)_2Cr_2O_7$ можно изменять; чем конц-ия больше, тем выше градация тонов. Наносимый мягкой кистью слой

должен быть тонким. Приводятся краткие указания условий экспонирования и обработки при изготовлении отпечатков. К. Мархилевич

12407 П. **Пентазаинденовые стабилизаторы для фотографических эмульсий, сенсибилизированных полимерами алкиленоксидов. Кароллл** (Pentazaindene stabilizers for photographic emulsions sensitized with alkylene oxide polymers. Carroll Burt H.) [Eastman Kodak Co.] Пат. США 2743180, 24.04.56

Практическое значение полимеров алкиленоксидов (ПАО), как сенсибилизаторов фотоэмульсий, ограничивается вуалированием эмульсии при хранении пленок, особенно при повышенной т-ре и влажности. В качестве стабилизаторов эмульсий, сенсибилизированных ПАО, применяют пентазаиндены ф-лы (I),

где X—Н или арил; Y—Н, NH_2, OH, алкил или карбоксиметилмеркаптогруппа; Z — NH_2 или OH. I применимы в эмульсиях с различными галогенидами Ag, в том числе высокочувствительных AgBr,J-эмульсиях, которые могут быть химически сенсибилизированы сернистыми соединениями, солями Au, восстановителями, полиаминами или *бис*-(β-аминоэтил)-сульфидом и его солями и содержать соли Ru, Rh, Pd, Ir, Pt и иные стабилизаторы, напр., соединения Hg. I эффективны в присутствии оптически сенсибилизирующих красителей. ПАО применяют из группы в-в, включающей полиалкиленгликоли, продукты конденсации алкиленоксида с гликолями, алифатич. спиртами, к-тами или аминами, фенолами и продуктами дегидратации гекситолового кольца. Алкиленоксид содержит от 2 до 4 атомов С; мол. в. ПАО $\geqslant 300$. Особо указаны полимер этиленоксида (II) и продукты конденсации II с алифатич. спиртом, к-той или амином. I вводят в эмульсию в кол-ве 0,01—4 *г* (оптимум 0,2—1 *г*) на моль галоидного серебра, предпочтительно после хим. созревания. Пригодны 5-амино-7-окси-, 7-окси-, 5-метил-7-окси-, 5-окси-7-амино-, 5-окси-7-окси-, 5-амино-7-амино-, 5-карбоксиметилмеркапто-7-амино- и 2-(*п*-сульфофенил)-5-амино-7-окси-1,2,3,4,6-пентазаинден, в особенности первые три соединения. Пример. Высокочувствительную AgBr,J-эмульсию (0,24 моля AgBr,J в *л*) подвергают созреванию с сернистым соединением и сенсибилизируют 1,1′-диэтил-2,2′-цианинйодидом. К части эмульсии добавляют 0,45 *г* на *г-моль* AgBr продукта конденсации моля олеилового спирта с 15 молями II; к другой части эмульсии добавляют 0,60 *г* на *г-моль* AgBr 5-амино-7-окси-1,2,3,4,6-пентазаиндена. Пленки, политые смесью этих эмульсий, экспонировали и проявляли 5 мин. при 20° в метологидрохиноновом проявителе; так же обрабатывали пленки после 2-недельного хранения при 49°. Пленки имели чувствительности и вуали соответственно до и после хранения: контрольная — 2300 и 840, 0,07 и 0,74; с ПАО — 2700 и 960, 0,09 и 0.55; с ПАО и I — 3300 и 2250, 0,18 и 0,24. С. Бонгард

12408 П. **Стабилизированные фотографические галоидосеребряные эмульсии. Аллен, Рейнолдс** (Stabilized photographic silver halide emulsions. Allen Charles F. H., Reynolds George A.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2743181, 24.04.56

В качестве стабилизирующих в-в применяют пентазаиндены ф-лы (I) (См. предыд. реф. пат. США 2743180), где X—M; Y—H, OH, SH, алкилмеркаптогруппа или алкил с 1—4 атомами С; Z—Н, OH, SH, NH_2, алкилмеркаптогруппа или алкил с 1—4 атомами С; по крайней мере Y или Z являются OH- или SH-группой. Особо указано применение I, в которых: Y как указано выше, Z—OH; Y и Z — OH; Y — CH_3, Z—OH; Y—H, Z—OH; Y—SH, Z—OH; Y—SCH_2COOH, Z—NH_2. I применимы для стабилизации высокочувствительных AgBr,J-эмульсий, изготовленных с применением сернистой, восстановительной или золотой сенсибилизации и содержащих соли металлов VIII группы, стабилизаторы — соединения Hg и оптич. сенсибилизаторы. Предпочтительно вводить I после хим. созревания эмульсии. Оптимальное кол-во I определяется пробой; эффективны кол-ва от 0,001 до 5,0 *г* I на 1 моль галоидного серебра. I с SH-группой обычно применяют в кол-ве от 0,001 до 0,1 *г*, с OH-группой — от 0,1 *г* до 5,0 *г* на 1 моль галоидного серебра. I удовлетворительно сохраняют светочувствительность (S) и препятствуют росту вуали (D_0) при хранении эмульсий при повышенных т-ре и влажности. Приведены результаты испытаний эмульсий с различными I (свежая проба и после недельного хранения при т-ре 49°, относительная влажность воздуха 55%). При введении в эмульсию (исходная S 3000, D_0 0,12) 0,90 *г* 7-окси-5-метил-1,2,3,4,6-пентазаиндена (II) получены S 3100, D_0 0,12; после недельного ускоренного старения контрольная эмульсия имела S 2000, D_0 0,55; стабилизированная 3000 и 0,22 соответственно. Получение II. К р-ру 37 *г* (0,39 моля) ацетамидина солянокислого в 150 *мл* абс. этанола прибавляют 45 *г* (0,39 моля) этилцианацетата и добавляют р-р 20 *г* (0,87 моля) Na в 300 *мл* абс. этанола. Смесь нагревают с обратным холодильником 3 часа и этанол удаляют под вакуумом. Сухой остаток растворяют в воде, р-р фильтруют и фильтрат подкисляют CH_3COOH. Осадок собирают и перекристаллизовывают из воды; выход 48 *г* (97%) 4-амино-6-окси-2-метилпиримидина (III). К суспензии 17 *г* (0,136 моля) III в 150 *мл* воды добавляют 9,5 *г* $NaNO_2$. Смесь перемешивают, добавляют 15 *мл* 9,5 н. H_2SO_4 и перемешивают 1 час. Сине-зеленое нитрозосоединение (15 *г*) собирают и высушивают. При перемешивании приготовляют суспензию 15 *г* (0,0874 моля) нитрозопиримидина в 500 *мл* воды и добавляют к ней 42 *г* (0,2 моля) гидросульфита Na. Смесь кипятят 2 мин. и охлаждают. Белый осадок отделяют и суспензируют в 150 *мл* воды с 30 *мл* конц. H_2SO_4, разбавляют 100 *мл* воды и нагревают. Полученный р-р фильтруют, охлаждают и отделяют 13 *г* 4,5-диамино-6-окси-2-метилпиримидинсульфата. Р-р 7 *г* (0,0295 моля) диамина и 5 *г* $NaNO_2$ в 50 *мл* 1 н. р-ра NaOH подкисляют прибавлением CH_3COOH. После нагревания в течение 30 мин. на водяной бане и охлаждения льдом отделяют твердый осадок. Перекристаллизацией из воды получают II (5,5 *г*). С. Бонгард

12409 П. **Способ сохранения прозрачности фотографических галоидосеребряных эмульсий при проявлении. Бирр** (Verfahren zur Klarhaltung von photographischen Halogensilberemulsionen bei der Entwicklung. Birr Emil-Joachim) [VEB Filmfabrik Agfa Wolfen]. Пат. ФРГ 950537, 11.10.56

Для предупреждения вуали и десенсибилизации проявление проводят в присутствии фенилмеркаптотиадиазола (I), фенилмеркаптооксадиазола (II), или их производных. Эти в-ва вводят в р-р для обработки слоя перед проявлением, в проявитель или в фотографич. материал (в светочувствительный или вспомогательные слои, в сырье для эмульсии, в бумажную массу) с прочими добавками. Конц-ию их можно изменять в широких пределах. Примеры. 50 *мг* смеси 3-фенил-5-меркапто-1,2,4-тиадиазола и 3-фенил-5-меркапто-1,2,4-оксадиазола вводят в 1 *л* проявителя для фотобумаги. 50 *мг* I в 2,5 *мл* 0,1 н. NaOH смешивают с 1 *л* 1,5%-ного р-ра желатины и наносят на фотоподложку в виде подслоя. М. Александрова

12410 П. Способ фотографического воспроизведения переносом с применением растворителя. Джеймс, Трегиллус (Photographic solvent transfer reproduction process. James Thomas H., Tregillus Leonard W.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2751300, 19.06.56

При получении изображений диффузионным переносом для проявления в присутствии р-рителя галоидного серебра применяют смесь двух проявляющих в-в — производного пиразолидона и аскорбиновой к-ты. Такая смесь обеспечивает энергичное проявление высококачественного изображения без окраски в светах. Из производных пиразолидона применимы в-ва ф-лы $CO—C(R^5)(R^4)—C(R^3)(R^2)—N(R^1—NH$, где R^1—H, алкил, предпочтительно с 1—4 атомами C, или арил ряда бензола или нафталина (замещ. или незамещ.); R^2, R^3, R^4 и R^5—H, алкилы или арилы, напр. фенильные группы. Указаны 27 в-в производных пиразолидона. Особенно эффективны в смеси с аскорбиновой к-той и р-рителем галоидного серебра 1-фенил-3-пиразолидон, 1-*п*-толил-3-пиразолидон, 1-фенил-4,4-диметил-3-пиразолидон, 1-(*п*-β-оксиэтилфенил)-4,4-диметил-3-пиразолидон, 1-(*п*-толил)-4,4-диметил-3-пиразолидон, 1-(*п*-β-оксиэтилфенил)-3-пиразолидон и 1-фенил-4-метил-3-пиразолидон. Пример. Приемные листы готовят нанесением на баритованную подложку смеси: кремнекислота 30 *г*, сульфид Na (1%-ный р-р) 280 *мл*, ацетат Cd 3 *г*, ацетат Pb (1%-ный р-р) 1 *мл*, вода 20 *мл*. При проявлении гидрохиноновым проявителем с едкой щелочью и с тиосульфатом Na света позитива получаются окрашенными. Окраска сильно уменьшается при проявителе состава: вода 100 *мл*, Na_2SO_3 8 *г*, *d*-изоаскорбиновая к-та 5 *г*, $Na_2S_2O_3$ 3 *г*, едкий натр 2,5 *г*, KBr 0,2 *г*; 1-фенил-3-пиразолидон 0,25 *г*, 0,5%-ный р-р бензотриазола 5,0 *мл*. Приведен состав проявителей с 4,4-диметил-1-фенил-3-пиразолидоном, 4,4-диметил-1-*п*-толил-3-пиразолидоном и др. и *d*-изоаскорбиновой к-той. Производные пиразолидона и аскорбиновая к-та могут быть введены в эмульсионный слой. Приводится список в-в, применимых в качестве центров осаждения Ag в приемном слое (сульфиды Na и Zn, станнит Na, тиомочевина и др.). К. Мархилевич

12411 П. Получение пигментного изображения (Producing a pigment image) [Chemische Fabriek L. van der Grinten N. V.]. Австрал. пат. 166682, 9.02.56

Для получения изображения пигментным переносом светочувствительный материал, состоящий из прозрачной подложки, светочувствительного слоя и экрана с чередующимися непрозрачными элементами и прозрачными ячейками между ними, экспонируют рефлексным способом. После экспонирования поверхность приемного слоя, применяемого для получения отпечатка, плотно притирают к экрану. В местах, где непрозрачные элементы отсутствуют, на поверхности приемного слоя образуется пигментное изображение, после чего приемный слой отделяют от светочувствительного материала. А. Картужанский

12412 П. Способ цветного проявления фотографических изображений, состоящих из металла. Дрейфусс (Verfahren zum farbigen Entwickeln photographischer, aus Metall bestehender Bilder. Dreyfuß Paul) [CIBA A.-G.]. Пат. ФРГ 932345, 29.08.55

Фотографический слой без галоидных солей Ag, содержащий изображение (И) из металла, проявляют в присутствии компоненты и растворимой соли Hg и Ag, напр. $AgNO_3$, $HgCl_2$, способной к восстановлению ароматич. амином, образующим краситель. Можно использовать также скрытые И после фиксирования экспонированного материала без проявления и И, полученные по металлодиазотипному способу. Если проявляют в кислой среде, что не всегда приводит к наилучшему результату, необходимо применить такое проявляющее в-во и компоненту, которые образуют в этих условиях стойкие красители. При проявлении в щел. среде к проявителю прибавляют в-ва, образующие серебряные комплексы, напр. сульфит, тиосульфат щел. металлов, NH_3, тиомочевину, KCNS. В качестве компонент применяют обычные в-ва фенольного типа или соединения с активными метиленовыми группами — производные ацетоуксусной к-ты, пиразолона и др. В качестве ароматич. аминов применяют *п*-оксианилин и *п*-фенилендиамины и их производные, в особенности N,N-диалкил-*п*-фенилендиамин и его производные. Пример. AgBr-эмульсионный слой на ацетилцеллюлозной основе, сенсибилизированный к красным лучам и содержащий недиффундирующий амид 1-окси-2-нафтойной к-ты для получения после полного проявления голубого красителя с плотностью 2,5, экспонируют красными лучами в контакте со ступенчатым клином. И проявляют метологидрохиноновым проявителем и фиксируют. Промытую пленку обрабатывают 12 мин. при 18° в р-ре: а) 3%-ный р-р Na_2SO_3, 20 *мл*; б) 10%-ный р-р $AgNO_3$, 6 *мл*; в) 20%-ный р-р $Na_2S_2O_3$, 5 *мл*; г) 0,8%-ный р-р 2-амино-5-диэтиламинотолуолхлоргидрата, 15 *мл*; д) 0,5%-ный р-р Na_2SO_3, 15 *мл*. Белый осадок от смешения «а» и «б» растворяется при прибавлении «в». Смесь р-ров «г» и «д» прибавляют к смеси «а», «б» и «в». Получают усиленное серебряное и голубое цветное И. После отбеливания Ag феррицианидом калия и фиксирования в нейтр. фиксаже остается цветное И. При этом способе И менее контрастное, но светочувствительность возрастает в 3 раза. Приведено 10 примеров и описание практич. применения способа. К. Мархилевич

12413 П. Способ одновременного отбеливания и фиксирования фотографического цветного изображения. Виллемс (Verfahren zum gleichzeitigen Bleichen und Fixieren eines photographischen Farbbildes. Willems Jezef Frans) [Gevaert Photo-Producten N. V.]. Пат. ФРГ 934512, 27.10.55

После экспонирования и цветного проявления изображение обрабатывают в отбеливающе-фиксирующем р-ре, содержащем наряду с в-вом р-рителем галоидного серебра Co^{3+}-аммониевый комплекс (КАК) общей ф-лы $[Co^{3+}(X)_m(Y)_n]Z_p$, где X—NH_3 или органич. азотсодержащий остаток; Y—H_2O или кислотный остаток; Z — ион, нейтрализующий заряд КАК; $m = 4$ или 5; $n = 1$ или 2; $m + n = 5$ или 6; $p = 1$, 2 или 3. Такие КАК позволяют быстрее провести отбеливание и фиксирование в сравнении с железными комплексами двухосновных органич. к-т и применимы в пределах pH 4—10. Столь сильное отбеливающее действие оказывают только КАК, содержащие 4 или 5 NH_3-групп. КАК с бóльшим или мéньшим числом NH_3-групп проявляют слабое отбеливающее действие или вовсе его не оказывают. Р-ры, содержащие КАК, особенно хорошо сохраняются. Составы отбеливающе-фиксирующего р-ра: 1) KOH 7,5 *г*; лимонная к-та 20 *г*; $[Co(NH_3)_5 \cdot H_2O]Cl_3$ 35 *г*; $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ 150 *г*; вода до *л*. 2) $[Co(NH_3)_5H_2O]Br_3$ 40 *г*; $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ 150 *г*; вода до *л*. 3) $[Co(NH_3)_5S_2O_3]Cl$ 40 *г*; $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ 150 *г*; квасцы хромокалиéвые 10 *г*; вода до *л*. 4) $[Co(NH_3)_4CO_3]NO_3 \cdot H_2O$ 30 *г*; CH_3COONa 8 *г*; CH_3COOH 6 *мл*; $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ 150 *г*; вода до *л*. 5) $[Co(NH_3)_4(H_2O)_2]Cl_3$ 35 *г*; $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ 50 *г*; тиомочевина 30 *г*; вода до *л*. Розовую окраску изображения при достаточной стойкости красителей удаляют кислотным отбеливающе-фиксирующим р-ром или дополнительной обработкой в кислом р-ре. Если это недопустимо, то после отбеливающе-фиксирующего р-ра применяют дубление (12,5 *мл* 40%-ного CH_2O на *л* воды), обработку р-ром комплексообразующих в-в (гексаметафосфат Na, этилендиаминтетрауксусная к-та) или восстановител

($NaHSO_3$, аскорбиновая к-та, сульфофенилгидразин или смеси этих в-в). К. Мертц

12414 П. Цветная фотография (Colour photopraphy) [Kodak, Ltd]. Англ. пат. 738683, 19.10.55

Винилгидрохинон может полимеризоваться или давать смешанные полимеризаты с акриловой и метакриловой к-тами, малеиновым ангидридом, стиролом, *n*-метилстиролом, 3,4-диметилстиролом и винилнафталином. Винилметилгидрохинон может быть сополимеризован со стиролом в р-ре 1,4-диоксана и низшем ароматич. углеводсроде с катализатором — азо-*бис*-изобутилнитрилом. Аналогичные полимеры могут быть изготовлены деацетилированием полимеров 2,5-диацетоксистирсла, полученного в р-ре 1,4-диоксана или бензола, с катализатором — окисью бензоила. Полиамиды из соли этилендиамина и 2,5-диокси-*n*-фенилендиуксусной к-ты (I) и из соли ди-β-аминоэтилового эфира этиленгликоля и I готовились нагреванием солей под уменьшенным давлением. Соли получали взаимодействием I с этилендиамином или с ди-β-аминоэтиловым эфиром этиленгликоля в спирте. Б. Коростылев

12415 П. Способ получения плоских фотографических изображений на линзорастровых пленках. Мейер (Verfahren zur Herstellung von Flächenregistrierungen auf Linsenrasterfilmen. Meyer Armin) [CIBA A.-G.]. Пат. ФРГ 941405, 12.04.56

Цветные фотографич. изображения на линзорастровых пленках (ЛРП) получают последовательной печатью с трех цветоделенных негативов (ЦДН) через три диафрагмы, расположенные в плоскости оптич. системы копировального аппарата, и штриховой линейный растр (ШР), располагаемый в плоскости светочувствительного слоя ЛРП. Для изготовления ЛРП и ШР применяют пленку с желатиновым слоем толщиной в 5 μ. Растровые линзы (числом 28 линз на *мм*) наносят гофрированием основы под давлением. Желатиновый слой сенсибилизируют в водн. р-ре, содержащем продукт конденсации жирного спирта с 6 и более молекулами окиси этилена, аммонийно-железную соль лимонной к-ты, лимонную к-ту и $AgNO_3$. При изготовлении ШР сенсибилизированный слой приводят в контакт с гофрированной ЛРП, экспонируют УФ-лучами через щелевую диафрагму, проявляют физ. проявлением в смеси р-ра $AgNO_3$ и р-ра метола, винной к-ты и продукта конденсации октилфенола с 8 (и более) молекулами окиси этилена, задубливают хромовыми квасцами и фиксируют в р-ре тиосульфата. Негативное серебряное изображение тонируют р-рами хлорного золота или отбеливанием красителей серебром изображения. Негативное изображение из красителей изготавливают печатью с ЦДН промежуточных позитивов на мелкозернистой пленке, проявлением в метологидрохиноновом проявителе, фиксированием в кислом дубящем фиксаже с борной к-той и продолжительной промывкой и прокрашиванием пленки при 28° в течение 15 мин. в р-ре красителя: (*м*-COOH) (*n*-OH)—C_6H_3—N=N—C_6H_4-*n*=NHCONH—C_6H_3—(*o*-OCH_3)[*n*-N=N—C_6H_4(*м*-SO_3H)], содержащем смачивающее в-во SO_3H (СВ) из 1 моля пептизированного октилфенола и с ~8 молями окиси этилена. Прокрашенную пленку промывают в воде и обрабатывают 5 мин. в р-ре 2-нафтилбигуанидхлоргидрата и СВ. Промытую пленку обрабатывают в водн. р-ре для обесцвечивания красителя, содержащем NaCl, KBr, HCl, 2-амино-3-оксифеназинхлоргидрат и СВ; Ag изображения отбеливают в отбеливающем р-ре, содержащем NaCl, $CuSO_4$, H_2SO_4 и СВ. После фиксирования и промывки пленку обрабатывают р-ром СВ и высушивают. Полученное негативное изображение из красителя практически не рассеивает света при печати на ЛРП. Л. Крупенин

12416 П. Проявитель для скрытого электростатического изображения, полученного фотографическим путем. Уокап (Entwickler für photographisch erzeugte, latente elektrostatische Bilder. Walkup Lewis Edmund) [The Battelle Development Corp.]. Пат. ФРГ 926587, 21.04.55

Электростатическое скрытое изображение проявляют смесью электроскопич. красящих порошков (ЭП) с зернистым носителем (ЗН) из частичек с покрытием, которое при смешении ЗН и ЭП обеспечивает соответствующий заряд на ЭП. Это позволяет выбирать материал ЗН независимо от его трибоэлектрич. свойств и применять ЗН из материала с высоким уд. весом для лучшего удаления ЗН с проявленных пластинок. Стальные или стеклянные зерна покрывают слоем жидкой смолы, содержащей HCl, после чего наносят сухое трибоэлектрич. в-во, которое сцепляется со связующим слоем и закрепляется сплавлением или иным способом. На ЗН из кремнийкарбамида трибоэлектрич. смоляное покрытие можно наносить без связующего слоя. В примерах указаны названия полимерных смол и других в-в, применимых для покрытия ЗН. С. Бонгард

См. также: Сенсибилизация оптич. 10654. Эмульсии 10658—10660. Хим. сенсибилизация 10661, 10662. Проявление 10653. Проявители 10665. Цветная фотография 10664

ВЗРЫВЧАТЫЕ ВЕЩЕСТВА. ПИРОТЕХНИЧЕСКИЕ СОСТАВЫ. СРЕДСТВА ХИМИЧЕСКОЙ ЗАЩИТЫ

Редактор *М. С. Фишбейн*

12417. Метод расчета гидродинамических параметров взрывчатых веществ. Экгофф (A direct method for calculating the hydrodynamic parameters of explosives. Eekhoff C. J., Mrs), J. Appl. Chem., 1957, 7, № 8, 447—451 (англ.)

Описан метод расчета взрывных характеристик (скорости детонации, скорости истечения газообразных продуктов взрыва, температуры и давления) некоторых взрывчатых в-в, в частности гелитнина, состоящего из 92,5% нитроглицерина и 7,5% нитроцеллюлозы при различных плотностях заряжания. Расчетные данные хорошо согласуются с экспериментально определенными величинами. М. Фишбейн

12418. Тридцать лет развития непрерывного способа производства нитроглицерина от метода Шмидта до метода Мейснера.— (30 Jahre kontinuierliches Nitroglyzerinverfahren Schmid — Meissner.—), Explosivstoffe, 1957, 5, № 4, 65—74 (нем., англ.)

Описаны достижения в развитии непрерывного способа произ-ва нитроглицерина по отдельным стадиям: нитрация, сепарация и промывка. Указаны усовершенствования в применяемой аппаратуре, ее производительность и безопасность работы. Приведены снимки и схемы принятых в настоящее время установок. М. Фишбейн

12419. Элементарный анализ бездымного пороха. Титс, Деварт (Analyse elementaire des poudres sans fumée. Tits E., Dewart R.), Explosifs, 1957, 10, № 1, 12—19 (франц.)

Для определения углерода и водорода сжигают навеску бездымного пороха в избытке сухого O_2 в калориметрич. бомбе, пропускают продукты сгорания после очистки от окислов азота через ловушку, охлажденную до −80°, в которой происходит конденсация H_2O, и через две трубки, из которых одна на-

полнена натронной известью, а другая P_2O_5 для поглощения CO_2. Определение азота производят по известному методу Кьельдаля. Точность определения С 0,006%, Н 0,002%, N 0,015%. Приведено описание аппаратуры. М. Фишбейн

12420. Азотистый иприт. Часть I. Дельман (Stickstofflost. Teil I. Dählmann Heinz), Zivil. Luftschutz, 1957, 21, № 2, Tech.-Chem. Sonderbeil., 1—4 (нем.)

Способы получения азотистого иприта, его свойства и механизм действия на живые ткани. М. Фишбейн

12421 П. Способ получения маслообразного взрывчатого вещества нитрованием этилена. Фрежак (Procédé de préparation d'huiles explosives par nitration de l'éthylène. Fréjacques) [Etat Français, représenté par le Ministre de la Dérense Nationale et des Forces Armées (Direction des Poudres)]. Франц. пат. 1114381, 11.04.56

Описан промышленный способ нитрования этилена (I) кислотной смесью с получением при этом смеси нитрата нитро-I и динитрогликоля, допускающий легкую стабилизацию получаемого продукта, а также денитрацию и концентрацию отработанной к-ты. Газообразный I барботируют в течение 2 час. при 40° через кислотную смесь, состоящую из 100 ч. безводн. HNO_3 и 50 ч. SO_3. При этом поглощается 14 ч. I. К оставшейся после нитрования к-те добавляют такое кол-во воды, чтобы общая конц-ия отработанной к-ты при расчете на H_2SO_4 равнялась 70%. Декантируют образовавшийся маслообразный продукт и промывают его сначала водой, а затем 5% р-ром сульфита натрия. Выход 42% смеси нитрата нитро-I и динитрогликоля. Ее можно применять вместо нитроглицерина. Приведены еще два примера М. Ф.

12422 П. Способ получения пороха со сферическими зернами. О'Нилл, Кокс (Process for producing globular propellent powder grains. O Neill John J., Jr, Cox Gilbert R.), [Olin Mathieson Chemical Corp.]. Пат. США 2740704, 3.04.56

Суспендируют в воде нитроцеллюлозу, добавляют к полученной суспензии водн. эмульсию этилацетата, взятого в кол-ве $\sim$10% от веса нитроцеллюлозы. Эмульсия состоит из 40 ч. этилацетата, 120 ч. воды и 2 ч. защитного коллоида. Полученную массу перемешивают в течение 1,5 часа мешалкой, вращающейся со скоростью 28 об/сек. При этом образуется сферич. порох, содержащий $\sim$58% зерен с диаметром $\sim$0,7 *мм*. В зависимости от условий получения можно получать порох с зернами различного размера. М. Ф.

12423 П. Нейтрализация отработанных кислот, содержащихся в жидком продукте нитрования и получение стойкого взрывчатого вещества. Энокссон (Sätt att bearbeta sura, nitrerade organiska produkter jämte enligt sättet framställt sprängämne. Enoksson B. P.). Шведск. пат. 154070, 10.04.56

Описан способ нейтр-ции остаточных к-т, содержащихся в азотнокислых эфирах добавкой к ним эвтектич. сплава, какого-либо амина или амида с NH_4NO_3. В результате получается стойкое при хранении взрывчатое в-во. М. Фишбейн

См. также: Техника безопасности при произ-ве взрывчатых в-в 11808, 11806

ПЕРЕРАБОТКА ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

Редакторы *И. Ф. Богданов, М. О. Хайкин*

12424. Цели и современное состояние исследований состава углей. Драйден (Циљ и данашња достигнућа испитивања састава угља. Драјден И. Г. Ц.) Гласник Хем. друштва, 1956, 21, № 4, 229—25[illegible] (сербо-хорв.; рез. англ.)

Обзор работ по методам и материалам исследований структуры и хим. состава углей. Библ. 67 назв. К. З.

12425. Органические соединения серы в высокосернистом ассамском угле. Рой (Organic sulphur groups in high sulphus Assam coal. Roy M. M.), Naturwissenschaften, 1956, 43, № 21, 497 (англ.)

Ассамский уголь (Индия) содержит от 2 до 5% S, 90% которой приходится на долю органич. S. Исследованию подвергались полученные под давлением бензольный и этилендиаминовый экстракты угля, а также остаток, полученный после окисления угля щел. р-ром $KMnO_4$. Колич. определение S проводилось по методу Селкера, Кемпа и Карра; группы (—SH) — медно-бутилфталатным и аргентометрич. методами; группы (—S—S—) — методом Белла и Аргуса; тиофен — методом Шпильмана и Шотта. Показано, что более 70% общего кол-ва S находится в окисленном угольном остатке и, следовательно, входит в структуру кольца. Е. Мильвицкая

12426. Теплопроводность проб кускового угля. Годридж (Thermal conductivity of solid coal samples. Godridge A. M.), Fuel, 1956, 35, № 3, 377—38[illegible] (англ.)

Работа показала, что в лабор. условиях можно с воспроизводимыми результатами определить теплопроводность отдельных проб кускового угля. Однако тот факт, что для сходных образцов или для одного и того же образца угля, в случае механич. обработки проб, были получены различные значения теплопроводности, делает невозможным использование этих данных для решения практич. вопросов, когда механич. происхождение кусков угля не известно. А. Иванов

12427. Теплота смачивания и способность к графитизации углей месторождения Раша (Истрия, ФНРЮ). Новак, Хаджи (The heat of wetting and graphitizability of Raša coal of Istria. Novak A., Hadži D.), Bull. scient. Conseil acad. RPFY, 1953, 1, № 4, 104—105 (англ.)

Указанные угли имеют двойственную природу: наряду с высоким содержанием O, S и летучих, что позволяет относить их к лигнитам, эти угли обладают свойствами размягчения и вспучивания. Подобная двойственность находится в связи с содержанием S в угле. Определялась теплота смачивания этих углей (ТС) в метаноле и графитизация кокса. ТС измерялась по методу лаборатории B.C.U.R.A. (Proc. of a Conference on the Ultrafine Structure of Coals and Cokes, 1943, p. 80). ТС равна $\sim$ 3,2 *кал/г*, что позволяет отнести эти угли к группе коксующихся. Графитизация кокса определялась по методу Main (Compt. Rend. Acad. Sci., Paris, 1951, 232, 61). Возрастание веса кокса после окисления его смесью Броди было незначительным (0,6%), что свидетельствует об отсутствии графитизации кокса и позволяет говорить о лигнитовой природе угля. Г. Стельмах

12428. Термографический анализ и его применение в химии и технологии топлива. Нелсон (Differential thermal analysis and its applications to fuel science and technology. Nelson J. B.), Monthly Bull. Brit. Coal Utilis. Res. Assoc., 1955, 19, № 10, 502—531 (англ.)

Описание и оценка различных приборов для термографич. анализа (ТА). Проведение под вакуумом ТА витринита, его пиридинового экстракта и остатка после экстрагирования позволяет характеризовать структуру угольного в-ва. Температурные пики при ТА различных углей закономерно изменяются с возрастанием степени их метаморфизма. ТА также

позволяет оценивать коксуемость углей. Для углей с малым и средним выходом летучих в-в характерен эндотермич. максимум при т-ре ~ 500° и второй максимум ~ 620°. Угли с высоким выходом летучих дают второй эндотермич. максимум при 620°, но первый максимум резко сдвигается вследствие наличия экзотермич. р-ций между т-рами 400 и 430°.

В. Загребельная

12429. **Пути рационального использования топлив в Польше.** Лайдлер (Kierunki racjonalnej gospodarki paliwami w Polsce. Laidler K.), Przem. chem., 1957, 13, № 6, 306—312 (польск.)

Рассмотрены технико-экономич. вопросы переработки и использования в условиях Польши твердых, жидких и газообразных топлив, на основании чего внесены предложения по плану развития в ближайшие годы этих отраслей народного хоз-ва: развитие добычи природных газов и бурых углей, снижение себестоимости добычи каменных углей, расширение коксования и газификации углей, высвобождение коксовых газов с их использованием для хим. переработки, расширение использования природных газов для переработки, развитие нефтепереработки и др.

К. З.

12430. **Экономические преимущества химической переработки каменного угля в Польше.** Шпилевич (Ekonomiczne aspekty chemicznej przeróbki węgla kamiennego w Polsce. Szpilewicz Aleksander), Energ. przemysł. Gospod. cieplna, 1957, 5, № 3, 95—100 (польск.)

Рассмотрена целесообразность развития в Польше хим. переработки каменных углей. Дано обоснование следующих предложений: а) увеличить до 20% расход угля на коксование (от кол-ва добываемого угля), б) провести централизацию коксохим. з-дов, сосредоточив это произ-во на 8—10 крупных з-дах, в) развить хим. пром-сть на основе жидких и газообразных продуктов коксования. Рекомендуются мероприятия для реализации этих предложений. К. З.

12431. **Пути использования лигнита месторождения Косово (Югославия). Часть I, II.** Исакович (U koje svrhe koristiti kosovski lignit. I. Isaković Dušan), Tehnika, 1956, 11, № 9, 1329—1337; № 10, 1483—1492 (сербо-хорв.; рез. франц.)

I. Рассматривается проблема комплексного использования лигнита месторождения Косово, общие запасы которого превышают 6 млрд. *т*. Даны геологич. характеристики месторождения, хим. состав лигнита и результаты опытов по обогащению, брикетированию без добавления связующего и полукоксованию, проведенных различными ин-тами. Для опытов взяты образцы лигнита из карьера Крушевац (запасы 400 млн. *т*), разрабатываемого открытым способом. *II.* Приведены результаты коксования высушенного лигнита в смесях с коксующимися углями, а также лигнитного полукокса в смесях с коксующимися углями, коксования лигнита после предварительного гидрирования и газификации в газогенераторах. Отмечая трудности промышленного обогащения лигнита, автор считает целесообразным его использование без мокрого обогащения, но с отбором пластов лигнита лучшего качества при открытой добыче. К. З.

12432. **Использование лигнитов Северной Дакоты (США).** Кауле (Utilization of North Dakota lignite. Cowles H. R.), Coal Utiliz., 1955, 9, № 6, 29—32 (англ.)

Общие запасы лигнитов (Л) в США составляют более 400 млрд. *т*, из которых 95% находятся в штатах Северная Дакота, Южная Дакота и Монтана. Теплотворность северодакотских Л 3800—3100 *ккал/кг*, влажность 46,9—31,12%. Зола этих Л содержит (в %): SiO_2 20,19; Fe_2O_3 10,14; Al_2O_3 11,12; CaO 23,04; MgO 6,65; Na_2O/K_2O 12,46; SO_3 16,38. Общее содержание золы 5—14%. Эксперим. работы и промышленное опробование показывают, что, несмотря на высокую влажность, Л можно успешно использовать в пылевидном состоянии или в кусках в качестве топлива для электростанций. У. Андрес

12433. **Энергетическое использование и термическая переработка бурых углей. Исследование по перспективному планированию энергетического использования и переработки бурых углей в ГДР.** Бількенрот (Braunkohlenenergie und Braunkohlenveredlung. Eine perspektivische Studie für die Energieplanung und Braunkohlenverwertung in der DDR. Bilkenroth Georg). Freiberger Forschungsh., 1956, A, № 61, 1—63 (нем.)

Приведены сведения о запасах бурых углей (БУ) в ГДР, масштабах энергетич. использования их на ближайшие годы. Высказано утверждение о необходимости комплексного использования БУ. Экономич. целесообразность этого определяется значительным возрастанием ценности продукции по мере углубления переработки. Если отношение стоимости продукции к затратам при непосредственном сжигании БУ принять за 1, то при брикетировании оно возрастает до 1,05, при коксовании и полукоксовании до 1,57, а в случае газификации под давлением и гидрирования до 1,94—1,98. Комплексное использование БУ будет осуществлено на строящемся комбинате «Шварце Пумпе». Комбинат сооружается на базе месторождения БУ в Лаузитце с низким содержанием золы и серы (0,8—1,3%). Будет налажено произ-во кокса для металлургии и химии путем предварительного брикетирования БУ по способу, применяемому на з-де в Лаухаммере. Комбинат будет расходовать ежегодно 19,8 млн. *т* БУ для брикетирования и 17,2 млн. *т* для газификации и сжигания. В качестве полупродуктов будут получать в год 6 млн. *т* брикетов, 2,7 млн. *т* подсушенного БУ для газификации под давлением и 1,1 млн. *т* для произ-ва генераторного газа. Конечной годовой продукцией комбината будет 2,5 млн. *т* кокса, 3300 млн. $нм^3$ бытового газа дальнего газоснабжения, 380 000 *т* смолы, 73 500 *т* среднего масла, 125 000 *т* легкого масла, 36 000 *т* сырых фенолов и кетонов и 1380 млн. *квт-ч* электроэнергии, отпускаемой в сеть. Крупные масштабы произ-ва потребуют установки наиболее производительного оборудования, напр.: трубчатых сушилок с поверхностью нагрева 4040 $м^2$ производительностью 25 *т* подсушенного БУ в час, четырех штемпельных брикетных прессов производительностью 17 *т/час*, коксовых печей мощностью 12,5 *т/час*, газогенераторов высокого давления диам. 4 *м* с производительностью 7 000 $нм^3/час$, генераторов Винклера на 65 000 $нм^3/час$. Применение этого оборудования обеспечит значительное увеличение производительности труда. Дано подробное описание всех стадий произ-ва. Н. Гаврилов

12434. **О термической переработке каменного угля (дискусс. статья).** Тертиль (O wytlewaniu węgla kamiennego. (Artykuł dyskusyjny). Tertil St.), Przem. chem., 1957, 13, № 5, 262—263 (польск.)

В порядке дискуссии об эффективности термич. или хим. переработки каменных углей предложено в основу определения этой эффективности принимать не термич. к.п.д. угля и продуктов его переработки, а «угольный эквивалент», по которому продукты переработки оцениваются в эквивалентных единицах исходного угля. На примере показано, что при полукоксовании угля термич. к.п.д. составляет 0,84, а «угольный эквивалент» равен 1,22, т. е. на 1 *т* перерабатываемого угля 220 *кг* являются избыточными, что не имеет места, если это кол-во угля будет сожжено без предварительной переработки. К. З.

12435. Химическая переработка болгарских бурых углей месторождения Марица-Изток. Панков, Джамбов, Ценков (Химическо преработване на въглищата от «Марица-Изток». Панков Г., Джамбов Г., Ценков Ив.), Тежка пром-ст, 1957, 6, № 4, 12—16 (болг.)

Приведены характеристики и свойства болгарских лигнитов месторождения «Марица-Изток», запасы которых составляют 2847 млн. *т*, а также результаты их лабор. и полузаводской переработки (газификации, полукоксования). Установлено, что: а) вследствие высокой влажности (55—60%) и зольности (золы до 22% на сухое в-во), а также термич. и механич. нестойкости лигнитов полукоксование возможно только после брикетирования; б) полукоксовая смола может быть использована для получения парафина, но для выработки моторного топлива она должна быть подвергнута деструктивной гидрогенизации; в) наиболее перспективным методом хим. переработки указанных углей является их газификация с получением синтез-газа. К. З.

12436. О комбинировании процессов коксования и полукоксования каменных углей. Зелинский (O koksowniczym aspekcie wytlewania węgla kamiennego. Zieliński Henryk), Koks, smóła, gaz, 1957, 2, № 1, 6—8 (польск.; рез. русск., англ., нем.)

Рассматривается в условиях Польши возможность сочетать процесс полукоксования некоксующихся каменных углей с произ-вом металлургич. кокса путем введения полукокса в состав шихты коксовых печей и использования метода нагрева угля до состояния пластичности, агломерации полученного продукта и его коксования. Этот путь позволит расширить гамму углей для коксования и вырабатывать на коксовых установках только металлургич. кокс. К. З.

12437. Применение номограмм для контроля процессов углепереработки. Хэр (The use of alignment charts in the control of production processes. Hare N.), Gas J., 1957, 290, № 4898, 516—520. Discuss., 520 (англ.)

Трехугольная номограмма (Н) позволяет определять колебания в теплотворности газа как функции изменения процента инертных компонентов. При помощи Н легко определить тепло, теряемое с раскаленным коксом; целесообразно составление баланса влаги в процессе термич. переработки. Величины расхода пара, подаваемого в вертикальные реторты, влаги, конечной т-ры позволяют построить Н для определения расхода тепла на процесс. В произ-ве водяного газа Н позволяют определять к.п.д. процесса и теплотворность газа. Приводятся ф-лы для расчета аммиачных скрубберов. В. Загребельная

12438. Усреднение углей и выбор типа склада для коксохимических заводов. Байдалинов П. А., Кокс и химия, 1957, № 2, 7—14

Неправильный подход к вопросу о способах усреднения углей на коксохим. з-дах приводит к излишним капиталовложениям и эксплуатационным расходам. Усреднение углей в спец. бункерной установке (БУ) освобождает от этой операции склад, что дает значительную экономию при одновременном улучшении эффективности усреднения. Описанная углеподготовка с БУ и складом эстакадного типа для 4-батарейного з-да по сравнению с типовым проектом Гипрококса дает экономию 13 млн. руб. в капитальных затратах и 0,5 млн. руб. в год по эксплуатационным расходам. А. Мосин

12439. Из опыта хранения карагандинских углей. Яковлев В., Изв. АН КазССР, Сер. хим., 1956, № 9, 121—123

Опыт хранения карагандинского угля марок ПЖ и ПС показал необходимость штабелевания в летний период в возможно короткие сроки, приурочивая укладку каждого слоя ко второй половине ночи. Неблагоприятно сказывается на хранении закладка угля даже одной марки, но различных шахт и особенно различных пластов, с разными периодами углеобразования. Положительные результаты получаются при закладке угля на ледяные основания. Складирование угля указанных марок в осенне-зимний период при условии соблюдения правильности формирования штабелей гарантирует от самонагревания и самовозгорания. Н. Гаврилов

12440. Определение объема штабелей угля. Масса (Raw material inventory of coal. Massa William S.), Iron and Steel Engr, 1956, 33, № 12, 138—140 (англ.)

Использование стерео-фотограммометрич. метода для определения объема штабелей угля. Фотоснимки, сделанные с самолета, подвергаются послойному планиметрированию, что позволяет определять объем куч и штабелей угля с точностью ±3—5%. Целесообразна послойная выкладка углей в штабелях с уплотнением каждого слоя катками и бульдозерами. В. Загребельная

12441. Флотация угля. Шатеньон (La flottation du carbon. Chataignon Paul), Mines, 1956, 11, № 5, 399—406 (франц.)

Французской фирмой Société Minerais et Métaux создана новая машина для флотации угля, выпускаемая в двух типоразмерах (приводятся характеристики). Машина состоит из двух ячеек, имеющих общий привод. Консистенция пульпы при небольшом кол-ве класса < 0,1 *мм* может быть доведена до 300 *г/л*. В случае высокого содержания класса < 0,1 *мм* и большого кол-ва глины рекомендуется консистенция 100 *г/л*. В качестве реагентов используются вспениватели типа ксиленола, а в качестве коллекторов — нефтяное топливо, газойль. У. Андрес

12442. Обогащение углей различных пластов. Чарнбери (Three-seam preparation. Charmbury H. B.), Mechanization., 1956, 20, № 9, 95—98 (англ.)

Для обогащения коксующихся углей трех пластов в районе Корбин (Кентукки, США) пущена новая углеобогатительная ф-ка производительностью 800 *т/час*. Класс 100 — 6 *мм* обогащается в конусе Чанса диам. 5 *м* при уд. в. 1,55. Класс 6 — 0,074 *мм* в виде пульпы поступает на спец. делитель, распределяясь на 18 потоков по числу концентрационных столов. Для отделения угольного шлама от песка применяются недавно вошедшие в практику углеобогащения радиальные грохоты с центральнорадиальным питанием. Для классификации питания концентрационных столов по зерну 74 μ используются 3 реечных чашевых классификатора диам. 9 и 12 *м*. Для обезвоживания концентратов применяются центрифуги Берда, обмасливание и термосушка. Влажность отгружаемого концентрата составляет 6,5%. Исходная зольность — 9,5%. Содержание золы в концентрате при его выходе 90% составляет 3,5%, а в породе — 64%. У. Андрес

12443. Пенная флотация низкосортного угля; полупромышленное исследование способов перемешивания. Роджерс, Симпсон, Уилан (Froth flotation of low-rank coal; semi-scale investigation of conditioning methods. Rogers J. A., Simpson D., Whelan P. F.), J. Inst. Fuel, 1956, 29, № 191, 545—551 (англ.)

В целях повышения эффективности обогащения с помощью флотации низкосортных углей трех английских месторождений было проведено полу-

промышленное исследование способов перемешивания угля с реагентами в водн. среде. Установлено, что при перемешивании флотационной пульпы угля месторождения Бинли в вертикальном шпиндельном 10-секционном смесителе обеспечивается значительно более высокая степень извлечения, чем в обычном контактном чане (при одинаковой зольности). Для двух других углей степень извлечения возросла менее существенно. Перемешивание в вертикальном смесителе для всех исследованных углей снижает расход реагентов. Предпочтительное обмасливание более крупных частиц пульпы во всех случаях обеспечивает более чистый концентрат при данной степени извлечения. У. Андрес

12444. К вопросу оценки брикетируемости угля. Новиков Ф. С., Научн. тр. Моск. горн. ин-та, 1956, **17**, 181—192

Сделана попытка выявить критерий оценки брикетируемости угля в зависимости от его свойств и состава. Аналитич. зависимость относительной усадки от давления прессования (в пределах до 2000 *кг/см²*) на основании опытных данных выражается ур-нием гиперболы: $\delta = p(A + B\cdot p)$, где δ — относит. усадка, равная относительному изменению объема; p — давление; A и B — числовые коэф., зависящие от свойств угля. В качестве критерия брикетируемости углей принимается предельное значение относительной усадки $\alpha = 1/B$; α находится из ур-ния $\alpha = \varphi[(\gamma_1 - \gamma_0)/\gamma_1]$, где γ_0 — насыпной вес исходного материала *кг/дм³*; γ_1 — уд. вес исходного материала *кг/дм³*; φ — коэф., который для молодых бурых углей 1,10, для средних бурых углей 1,18, для старых бурых углей 1,25. При брикетировании бурых углей без связующего φ = 0,45—0,80. Значения α для хорошо брикетирующихся бурых углей 0,65—80, для среднебрикетирующихся 0,55—0,65, для труднобрикетирующихся 0,45—55. И. Марьясин

12445. К характеристике процесса коксования угля. Сообщение 1. Битумы, получающиеся из коксующихся углей. Блум (Elemente caracteristice în procesul de cocsificare a cărbunelui. Nota I. Asupra bitumenului din cărbunii cocsificabili. Blum I. L.), Stidii şi cercetări energ., 1956, **6**, № 4, 425—440 (рум.; рез. русск., франц.)

Исследованы поведение нефтяных коксов, полученных при крекинге, в условиях коксования, аналогичных коксованию каменных углей, и механизм образования при этом из нефтяных коксов компактного и твердого продукта. Проводится аналогия между пирогенетич. свойствами этих коксов и коксующегося каменного угля и исследуются особенности битуминозных в-в, извлекаемых р-рителями из нефтяных коксов с различным содержанием летучих в-в. Установлено, что нефтяные коксы также состоят из поликонденсированных ароматич. ядер. М. Пасманик

12446. Модификация коксования в реторте и аппаратура для определения истираемости полученного кокса. Лавренчич, Рейснер, Самец (Eine Modifikation der Retortenverkokung und eine Apparatur zur Bestimmung des Abriebes des so gewonnen Kokses. Lavrenčic B., Reisner M., Sames M.), Bull. scient. Conseil acad. RPTY, 1953, **1**, № 3, 72—73 (нем.)

Для лабор. коксования предложено применять реторту Йенкнера, а для определения прочности получаемого в кол-ве 600 *г* кокса сконструирован вращающийся барабан диам. 990 *мм*, типа микум-барабана. После барабана кокс подвергался грохочению. Наличие кусков > 20 *мм* характеризует прочность кокса, а < 2 *мм* — истирание. Сравнительные испытания дали результаты, схожие с полученными в обычном микум-барабане. Г. Стельмах

12447. Новые методы улучшения качества кокса. Енкнер (Nouvelles méthodes d'amélioration de la qualité des cokes. Jenkner A.), Docum. métallurg., 1956, N spéc. Sk. 1, 58—78 (франц.)

Коксовые установки Рурского бассейна перерабатывают шихты с выходом летучих в-в 18,7—23,5% и зольностью 6,5—8,5%. Для определения механич. прочности кокса пользуются индексом Графа $k = DA/100L$ где: D — % фракции > 60 *мм* до барабана «Микум»; A — то же после барабана, L — % фракции < 10 *мм* после барабана; величина k колеблется от 5 до 11. Качество кокса существенно зависит от гранулометрич. состава отощающей добавки. Предварительно окисленные угли характеризуются более высокими т-рами пластичности и ярко выраженной т-рой затвердевания пластич. массы. Существенное увеличение кол-ва газовых и длиннопламенных углей в шихте достигнуто за счет селективной подготовки, которая одновременно обеспечивает постоянство насыпного веса шихты. На одном з-де селективная подготовка позволила перерабатывать шихту из жирных и газовых углей с добавкой 15% тощих, причем барабанный остаток увеличился с 81,7 и 86,7%. В. Загребельная

12448. Новые пути улучшения качества кокса. Енкнер (Neue Wege zur Koksverbesserung. Jenkner Adolf), Glückauf, 1955, 91, Beiheft, 202—214 (нем.)

См. предыдущий реф. В. З.

12449. Использование металлургического кокса в Лотарингии. Ремон, Ситер (Utilisation du coke métallurgique en Lorraine. Remond V., Cyther J.), Docum. métallurg., 1956, N spéc. Sk. 2, 168—175 (франц.)

Доменные печи Лотарингии выплавляют томасовский чугун, что предъявляет повышенные требования к постоянству качества кокса (К). Объемное отношение руды к К 1,0—1,1. Металлургич. К характеризуют: влажность, зольность, S, выход летучих в-в, плотность, механич. прочность, горючесть, реакционная способность и величина кусков. Работа на сортированном по крупности К увеличивает производительность доменных печей; повышенная пористость К благоприятна. Для оценки качества К кусок разрезают и фотографируют при увеличении в 6 раз под двумя различными углами с целью исследования снимков в стереоскопе. Визуальное изучение куска К позволяет судить о степени гомогенности шихты. Лабор. методы определения горючести К пока дают противоречивые результаты. В. Загребельная

12450. Усадка и трещиноватость кокса. (К теории процесса коксообразования). Тайц Е. М., Тр. Ин-та горючих ископаемых АН СССР, 1955, 6, 169—177

Для выявления механизма сжатия на отполированную грань образца кокса в виде параллелепипеда наносилась сетка из царапин. Образец нагревали до 900° в инертной атмосфере, фотографируя его до и после нагрева. Абсолютная величина перемещения каждой точки зависит от ее расстояния от центра сжатия. Относительная усадка может быть определена по тангенсу угла наклона прямой, выражающей зависимость усадки от расстояния каждой точки от центра. Изучалось влияние состава шихты, скорости нагрева, степени измельчения на процесс усадки. Для углей, образующих однородную пластич. массу, усадка пропорциональна кол-ву удаляемых летучих. При быстром нагреве конечная величина усадки меньше, чем при медленном; эта разница особенно существенна при высоких скоростях нагре-

ва. С увеличением степени измельчения усадка уменьшается из-за облегчения газовыделения. Увеличение давления на угольную загрузку действует таким же образом. Трещины и разрывы в коксовом пироге вызываются внутренними напряжениями вследствие различной скорости усадки в различных точках загрузки. Это различие в скоростях определяется условиями нагрева загрузки в печи. Внутренние напряжения зависят также от сил сцепления между смежными слоями кокса, которые определяются спекаемостью компонентов шихты. За счет присутствия слабоспекающегося компонента связь между смежными слоями уменьшается, и это приводит к уменьшению трещиноватости. И. Марьясин

12451. **О реактивности коксов по отношению к углекислоте. II. Увеличение микропористости в процессе газификации. Бастик** (Sur la carboxyréactivité des cokes. II.— Développement dela microporosité pendant la gazéification. Bastick Marthe), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 7, 916—922 (франц.)

Продолжено изучение газификации в токе CO_2 (300 *см³/мин*) при 1000° описанных ранее образцов коксов. Навеска кокса 1,5 *г*; степень помола 27/30 по шкале AFNOR. Измеряли поверхность (П) образца по мере его газификации и активность кокса (степень газификации в % в час) вычисляли по отношению к П. Для всех образцов в процессе газификации наблюдалось повышение активности, отнесенной к единице П, что объяснено увеличением П за счет образования микропор. Для р-ции газификации кокса с CO_2 найдена энергия активации 53,0—54,7 *ккал*. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 58376. А. Тяжелова

12452. **Содержание углеводородов в горючих газах. Робертс, Таулер, Холланд** (The hydrocarbon content of fuel gases. Roberts A. L., Towler J. H., Holland B. H.), Gas Times, 1956, 89, № 889, 271—273 (англ.)

Исследован состав горючих газов, в частности ненасыщ. (C_nH_m) и насыщ. (C_nH_{2n+2}) углеводородов, получаемых при термич. переработке твердых топлив в горизонтальных и вертикальных ретортах, коксовых печах и при полукоксовании. При проведении анализов применен метод ИК-спектроскопии. Н. Кельцев

12453. **Теплоемкости смол и пеков. Бригс, Дрейк** (Heat capacities of tars and pitches. Briggs D. K. H., Drake W. D.), Chemistry and Industry, 1957, № 21, 666—667 (англ.)

На основании определения теплоемкости C_p/84 образцов каменноугольных смол и пеков при различных т-рах предложено следующее ур-ние: $C_p = 0{,}873/d_{20} - 0{,}413 + 0{,}00093t$, где d_{20} — плотность при 20° в *г/мл*, а t — т-ра в °С. Ур-ние справедливо для т-р 30—210° и плотностей 1,05—1,35 *г/мл*. Точность ± 5%. С. Гордон

12454. **Химические соединения в каменноугольной смоле. Часть I. Азотистые соединения. Юркевич, Росинский** (O związkach występujących w smole węglowej I. Związki azotowe. Jurkiewicz Jan, Rosinski Stefan), Koks, smoła, gaz. 1957, 2, № 1, 22—28 (польск.; рез. русск., англ., нем.)

Для изучения хим. состава каменноугольных смол с учетом того, что при термич. разложении углей азот, кислород и сера играют существенную роль в образовании смолы и кокса, проведена обработка и систематизация данных по азотсодержащим соединениям, выделенным из каменноугольных смол. Приведены примеры гипотетич. р-ций, которые могут протекать в процессе образования смол. К. З.

12455. **Хлор в смоле и продуктах ее разгонки. Куля, Вечорек** (Chlor w smole surowej i produktach jej przerobu. Kula Józef, Wieczorek Oswald), Koks, smoła, gaz. 1957, 2, № 1, 32—33 (польск.; рез. русск., англ., нем.)

Проведены аналитич. определения содержания Cl в пробах сырой смолы польских коксохим. з-дов и продуктах разгонки этих смол; составлен примерный баланс распределения Cl в продуктах разгонки и показано, что только $^1/_3$—$^2/_3$ хлора смолы переходит в пек, а остальное его кол-во распределяется по фракциям, в частности нафталиновой фракции и поглотительном масле. Для предупреждения коррозий аппаратуры необходимо тщательно обезвоживать и нейтрализовать смолы перед дальнейшей переработкой. К. З.

12456. **Физико-химические основы получения и разделения фенольных фракций каменноугольной смолы и буроугольной смолы полукоксования. III. Хроматографическое разделение фенолов. IV. Давление паров фенола и его производных. V. Разделение дистилляцией фенольной фракции каменноугольной смолы и хроматографическая идентификация отдельных компонентов. VI. Исследование бинарных систем воды с фенолом и другими одноатомными фенолами, их критические температуры растворения. VII. Исследование тройных систем фенола и его производных с водой и метанолом, их критические температуры растворения. Террес, Геберт, Хюльземанн, Петерейт, Тепш, Рупперт** (Zur Kenntnis der prysikalisch-chemischen Grundlagen der Gewinnung und Zerlegung der Phenolfraktionen von Steinkohlenteer und Braunkohlenschwelteer. III. Mitteilung. Über die chromatographische Trennung von Teerphenolen. IV. Mitteilung. Die Dampfdrucke von Phenol und Phenolderivaten. V. Mitteilung. Die destillative Zerlegung der Phenolfraktion von Steinkohlenteer und die chromatographische Identifizierung der Einzelkomponenten. VI. Mitteilung. Untersuchungen über die binären Lösungssysteme von Wasser mit Phenol und einwertiger Phenolen und deren kritische Lösungstemperaturen. VII. Mitteilung. Untersuchungen über die ternären Lösungssysteme von Phenol und Phenolderivaten mit Wasser-Methanol-Mischungen und deren kritische Lösungstemperaturen. Terres Ernst, Gebert Fritz, Hülsemann Hellmut, Petereit Heinz, Toepsch Hans, Ruppert Werner), Brennstoff-Chemie, 1955, 36, № 15—16, 228—236; № 17/18, 272—274; № 17/18, 275—280; № 19—20, 289—301; № 23—24, 359—372 (нем.)

Часть II см. РЖХим, 1957, 45422

12457. **Об условиях образования и улавливания нафталина на коксохимических заводах. Бенеш** (Příspěvek ke sledováni naftalenu v koksárenském provozu. Beneš V.), Paliva, 1957, 37, № 6, 197—200 (чешск.)

Рассмотрен процесс образования нафталина при коксовании углей и условия его выделения из газа на коксохим. з-дах. Сделаны практич. выводы о мероприятиях, обеспечивающих меньшую загрязненность коксовых газов нафталином и полноту их очистки от последнего. К. З.

12458. **Получение высокопроцентного нафталина без применения прессования, рафинирования и дистилляции. Чех, Падушек** (Otrzymywanie naftalenu wysokoprocentowego z pominięciem prasowania, rafinacji i destylacji. Czech Teodor, Paduszek Gothord), Koks, smoła, gaz, 1957, 2, № 1, 30—31 (польск.; рез. русск., англ., нем.)

Разработан метод произ-ва высокопроцентного нафталина (Н), по которому исходный центрифугированный Н (содержание Н 87,1—89,5 вес.%, т-ра крістал-

лизации 73,7—74,8°, S 0,37—0,30 вес.%) растворяют при 60° в р-рителе (Р) в пропорции 1 : 1, охлаждают до 20° и фильтруют через воронку Бюхнера с промывкой осадка тем же Р, насыщенным Н. Наилучшими Р оказались очищ. сольвент-нафта, технич. метанол, бензол и особенно Р состава (в %): метанола 73, бензола 17, нафталина 10, позволивший получить 99,7%-ный Н, с т-рой кристаллизации 79,8°, содержащий 0,133% S. Лабор. опыты проводились в укрупненном масштабе, позволившем составить примерный материальный баланс процесса; ожидаемый экономич. эффект при внедрении метода в практику: снижение себестоимости высокопроцентного Н на 10%. К. З.

12459. **Порча поглотительного масла и коррозия аппаратуры бензольного отделения. Кригер И. Я.** Кокс и химия, 1957, № 7, 39—41

Для успешной борьбы с коррозией железного оборудования бензольного отделения и с порчей поглотительного масла предлагаются следующие мероприятия: переход на более мягкий температурный режим нагрева масла перед его обезбензоливанием; очистка поглотительного масла от аммиака и его хлористых, сернистых, роданистых соединений и систематич. вымывание их из масла водой; отстаивание рабочего масла от воды и эмульсии, а солярового масла — также от шлама перед подачей в скрубберы. Г. Марголина

12460. **Регенерация солярового поглотительного масла. Озерский Д. Е.,** Газ. пром-сть, 1957, № 4, 14—16

Для обеспечения бесперебойной работы газобензиновых и бензольных цехов, работающих на соляровом масле, предложена периодич. регенерация поглотительного масла от полимеров на отдельной ректификационной установке полунепрерывного действия, обычно применяющейся для дистилляции масел в коксохим. и нефтеперерабатывающей пром-сти. Дана схема установки. Г. Марголина

12461. **Смолоперерабатывающий завод.**— (The tar works.—), Coke and Gas, 1956, 18, № 211, 473—474 (англ.)

Краткое описание построенного в Англии з-да по переработке сырой каменноугольной смолы с суточной производительностью 400 *т*. В настоящее время з-д перерабатывает 200 *т/сутки* смолы и выпускает легкое масло, сольвент-нафту, антрацен, нафталин и другие продукты. Г. Стельмах

12462. **Оснащение контрольно-измерительными приборами и аппаратурой установки для отпаривания бензола. Ясунага, Сирасу, Омори** (ベンゾール.ストリッピング.スチルの計測管理自動制御について. 安永和民, 白須桂介, 大森和夫); コールタール, Кору тару, Coal Tar, 1955, 7, № 9, 7—9 (японск.)

12463. **Технико-экономические соображения об обогреве коксовых печей различными газами. Шпилевич, Калиновский** (Ekonomiczne i techniczne aspekty opalania baterii koksowniczych rożnymi gazami grzewczymi. Szpilewicz Aleksander, Kalinowski Bohdan), Koks, smoła, gaz, 1957, 2, № 3, 91—95 (польск.; рез. русск., англ.)

Изложены технико-экономич. данные, характеризующие низкую степень поступления с современных коксохим. з-дов Польши коксового газа для газификации городов и для хим. переработки; соотношение между коксом и газом, отпускаемыми этими з-дами, выражается в тепловых единицах величиной 7,7 : 1. Отмечается, что путем перевода обогрева коксовых печей на доменный и генераторный газы и осуществления других мероприятий указанное соотношение может быть изменено до 4 : 1. К. З.

12464. **Об эффективности обогрева коксовых печей генераторным газом. Нуллер П. А.,** Кокс и химия, 1957, № 7, 51—52

С целью увеличения ресурсов коксового газа для хим. пром-сти и коммунально-бытовых нужд целесообразно в ряде случаев обогревать коксовые печи генераторным газом вместо коксового. Применение генераторного газа обеспечивает большую равномерность обогрева печных камер и более нормальные условия эксплуатации печей. Г. Марголина

12465. **Пиридиновые основания из продуктов полукоксования мостецкого бурого угля. Кубичка, Земан** (Pyridinové zásady z nízkotepelné karbonisace mosteckého hnědého uhlí a jejich zhodnocení. Kubička R., Zeman Zb.), Chem. průmysl., 1957, 7, № 4, 169—176 (чешск.; рез. русск., англ.)

Содержание пиридиновых оснований (ПО), кипящих до 225°, в полукоксовой смоле мостецкого бурого угля 315—410 *г/т* угля; в ПО пиридина 3—5%, анилина и его гомологов 25—30%. Для выделения ПО из фракций 70—225° этой смолы рекомендовано фракцию до 160° предварительно обесфенолить; установлена возможность экстрагирования ПО пирокатехиновым концентратом. Путем термич. дезалкилирования выделенных ПО можно получить ПО, кипящие > 160°, а также повысить выход пиридина, β-пиколиновой фракции и других оснований, кипящих < 160°, и получить 95—98%-ный анилин; таким же путем можно дезалкилировать хинолиновые основания с повышением выхода хинолина. Для разделения β-пиколиновой фракции изучена р-ция с формальдегидом; показано, что при 130—140° γ-пиколин можно практически полностью перевести в метилольные основания, в то же время 2,6-лутидин и α-пиколин реагируют с формальдегидом только частично. К. З.

12466. **Переработка сланцев. Марсо** (Suggestions et remarques à propos de l'industrie schistière. Marceau), Techn. et applic. pétrole, 1957, 12, № 133, 4965—4967 (франц.)

Приводятся некоторые данные по месторождениям битуминозных сланцев Отюн и Вогнас (Франция). Сланцы Отюн дают выход первичной смолы 7—12%; их зольность ~80%. Они используются для полукоксования с рециркуляцией газов и сжигаются в пылевидном состоянии. Выход первичной смолы из сланцев Вогнас 7—12%. Рассматривается вопрос об использовании их для получения жидкого топлива с учетом опыта других стран и в первую очередь СССР. С. Гордон

12467. **Выбор оптимального содержания органического вещества в сланце для шахтных генераторов. Мийль Х. Р.** В сб.: Вопр. техн. и экон. пром. полукоксования горючих сланцев. Л., Гостоптехиздат, 1957, 282—292

На основании обобщения данных работы шахтных генераторов и их экономич. анализа показано, что повышение среднего содержания органич. в-ва в сланце > 27—28% практически не дает увеличения выпуска сланцевой смолы и приводит к росту себестоимости ее. С. Гордон

12468. **Полукоксование битуминозных сланцев Пиринского месторождения. Панков, Джамбов, Ценков** (Швелуване на битуминозните шисти от Пиринского находище. Панков Г., Джамбов Г., Ценков Цв.), Техника (Бълг.), 1957, 6, № 5, 16—19 (болг.)

Проведены опыты полукоксования битуминозных сланцев Пиринского месторождения в полупромышленной туннельной печи, составлен материальный баланс процессов и проведена оценка качества полученных продуктов. Показано, что вырабатываемый полукокс (выход 84,7% на сухой сланец) содержит 88,6% золы и 1,34% S; смола (выход 6,62%) содержит 17,8% парафина и сравнительно немного кислородных соединений, благодаря чему является пригодной для

промышленной переработки; суммарный выход бензина, лигроина и газа составил всего 1,3% на сухой сланец; полученные легкие продукты разгонки смолы отличаются высоким содержанием S. К. З.

12469. **Газификация под давлением. Часть 1. Райдер** (Pressure gasification. Part I. Ryder C.), Gas Times, 1957, 90, № 892, 56—57 (англ.)

Рассматривается проект газового з-да в Лондоне, на котором городской газ производится путем газификации слабококсующихся каменных углей парокислородным дутьем под давлением в газогенераторах Лурги; производительность з-да 425 тыс. *м*³ в сутки газа с теплотворностью 3560 *ккал/м*³. Описана технологич. схема з-да. В. Кельцев

12470. **Газификация углей под высоким давлением по способу Лурги. Такахаси** (ルルギ式加壓ガス化法について. 高橋健夫), 燃料協會誌, Нэнрё кёкайси, J. Fuel Soc. Japan, 1956, 35, № 352, 469—478 (японск.; рез. англ.)

Обзор развития процесса газификации углей под давлением по способу Лурги; описание действующих в различных странах промышленных установок; соображения о возможности использования этого процесса для газификации японских углей. Н. Лапидес

12471. **Некоторые данные о работе газогенераторных станций Урала. Тройб С. Г.** В сб.: Газифик. твердого топлива. М., Гостоптехиздат, 1957, 57—66

Приведены данные по интенсивности газификации, т-ре паро-воздушной смеси, т-ре газа на выходе из газогенератора, составу газов на генераторных станциях Урала. Даны практич. предложения по улучшению работы станций. Н. Кельцев

12472. **Способ повышения теплотворности паровоздушного газа и к. п. д. газогенератора. Барк С. Е., Дмитриев И. Н.,** Газ. пром-сть, 1956, № 12, 13—15

Описан опыт эксплуатации газогенераторной станции автозавода им. Лихачева. С целью повышения теплотворности газа и к. п. д. станции тепло газа после газогенераторов используется не в котлах-утилизаторах (трубки которых часто забивались), а для перегрева пара до 400° при 0,5—0,7 *ати*. Тепло перегретого пара используется для нагрева воздушного дутья в воздухонагревателе. В результате 35-дневной эксплуатации теплотворность газа была повышена с 1270 до 1320 *ккал/нм*³. Средние т-ры газа: начальная 510°, после пароперегревателя 230°. Т-ра воздуха после подогрева 106°. При осуществлении аналогичных схем необходимо: 1) обеспечить автоматич. подачу топлива, 2) трубки пароперегревателя, наиболее подверженные эрозии, защитить чугунными плитами, 3) во избежание отложений пыли на трубках обеспечить скорость газа в пароперегревателе 10—12 *м/сек*, а скорость пара в воздухонагревателе и пароперегревателе 25 *м/сек* — во избежание больших потерь давления пара, 4) обеспечить перекрестный противоток пара и газа в аппаратах, 5) предусмотреть возможность промывки трубок водой из форсунок. И. Марьясин

12473. **Физико-химическая характеристика и технология переработки газогенераторных смол, получаемых при газификации углей Димитровского и Черноморского месторождений. Панков, Калинов** (Физико-химическа характеристика и технологична переработка на димитровския и черноморския генераторни катрани. Панков Г., Калинов Ж.), Химия и индустрия, 1957, 29, № 4, 15—20 (болг.)

Проведены лабор. и промышленные исследования смол, получаемых при газификации углей Димитровского и Черноморского месторождений, на основании чего разработана и внедрена переработка этих смол с получением: флотационных масел, смол для брикетирования, шпалопропиточных масел, фенолов, компонентов для произ-ва моторных топлив, электродного кокса, р-рителей, лаков и других продуктов. Даны выходы и характеристики получаемых продуктов переработки. К. З.

12474. **Влияние добавки сжиженных газов к городскому или газу дальнего снабжения на сжигание его в различных бытовых приборах при использовании в качестве газоносителя генераторного, водяного газов или воздуха. Хюльскен** (Der Einfluß von Flüssiggaszusätzen zu Stadt- bzw. Ferngas auf die Verbrennung in verschiedenen Haushaltsgeräten unter Verwendung von Generatorgas, Wassergas oder Luft als Trägergas. Hülsken R.), Gaswärme, 1957, 6, № 2, 73—81 (нем.)

Даны результаты исследования смесей жидкий газ (пропан и бутан) — газ-носитель (водяной, генераторный газ или воздух) для определения допустимой добавки таких смесей к городскому газу или газу дальнего снабжения; указаны основные параметры исследованных смесей. Исследования проводились с разными газовыми приборами — печами, водоподогревателями и др. Даны предельные кол-ва смешиваемых газов, уд. вес, содержание H_2 и инертных газов, число Воббе, а также наиболее благоприятные сочетания компонентов. Наиболее подходящим для смешения оказался водяной газ. П. Богаевский

12475. **Основные итоги работы Института горючих ископаемых АН СССР в области подземной газификации топлив и задачи дальнейших исследований. Фарберов И. Л.,** Тр. Ин-та горючих ископаемых АН СССР, 1957, 7, 103—113

12476. **К вопросу о динамике газообразования при подземной газификации угля на Подмосковной станции «Подземгаз». Зыбалова Г. П.,** Подземн. газификация углей, 1956, № 8, 25—29

Изучалась динамика процесса газификации в условиях глиняной и песчаной кровли угольного пласта. Приведены графики изменения длины зоны газификации с изменением интенсивности подачи воздушного дутья и изменения состава газа по длине огневого забоя. Н. Гаврилов

12477. **Пульсирующее дутье как метод регулирования качества газа при ПГУ. Белов В. И.,** Подземн. газификация углей, 1957, № 2, 90—92

Рассмотрены принципы применения пульсирующего дутья для регулирования качества газа подземной газификации угля, а также преимущества метода. Н. Кельцев

12478. **Испытание бытовых приборов, отапливаемых коксом. Бейкер** (Testing of coke-burning domestic appliances. Baker W. A. D.), J. Inst. Fuel, 1957, 30, № 197, 339—348. Discuss., 348—355 (англ.)

В опытной открытой топке тепло, излучаемое слоем горящего кокса, измерялось радиометром с микротермопарой; одновременно отбирались и анализировались пробы продуктов горения. В топках с конвективной теплоотдачей измерялись т-ры на выходе и входе из теплообменного устройства и для ряда топок составлен примерный тепловой баланс. По унифицированной методике подсчитаны тепловые потери с отходящими газами. В. Загребельный

12479. **Применение корейского антрацита в качестве топлива для паровозов. 1. Ли Гын Су** (조선產 무연탄을 기관차용연료로 적용할 때 관한 연구(1). 리근수), 과학과 기술(공학편), Квахак ква кисул (конхакпхён), 1956, № 6, 29—38 (кор.)

Изучением на лабор. установке процесса сжигания корейского антрацита ($W^a = 4,28\%$, $A^c = 10,1\%$, $V^г = 8,44\%$, $C^{орг} = 92,86\%$, $H^{орг} = 1,75\%$, $S^c_{общ} = 0,47\%$) показано, что при установке на паровозе дополнительной камеры сгорания можно применять измельченный корейский антрацит в качестве топлива. Р.

комендуемый объем дополнительной камеры 1,2 *м*³, оптимальная т-ра в ней 750—800°, коэф. избытка воздуха 0,0143—0,02. Ю. Ермаков

12480. **Перспективы использования золы уноса. Расселл** (Future prospects of flyash utilization. Russell Henry H.), Coal Utiliz., 1956, **10**, № 3, 24—28 (англ.)

При условии спекания уловленной из дымовых газов летучей золы ее можно использовать для произ-ва бетона, шлакоблоков, бетонных труб, дорожных покрытий и других изделий и материалов. В США такая зола применяется при строительстве плотин. М. Робин

12481. **Новый метод определения размеров зерен угля и кокса. Ржержабек** (Nový způsob vyjádření zrnitosti uhlí a koksu. Řeřábek V.), Paliva, 1957, **37**, № 5, 152—157 (чешск.; рез. русск., нем.)

Предложен основанный на положениях статистич. физики метод расчетной обработки данных ситового состава угля или кокса, сводящийся к выводу параметра, выражающего в процентах степень соответствия величины зерен к величине, оптимальной для данного вида топлива. Приведены примеры применения такого параметра для оценки степени дробления угля и кокса. К. Зарембо

12482. **О методах лабораторных испытаний самовозгораемости углей. Халтурин А. И.,** Изв. АН КазССР, Сер. хим., 1956, № 9, 124—126

Отметив, что результаты лабор. исследования склонности к самовозгоранию при работе с небольшими пробами не совпадают с поведением углей в штабелях, автор предлагает определять критич. массу угля (микроштабель), которая, находясь в адиабатич. условиях, была бы способна повышать т-ру вплоть до самовозгорания. Для сокращения времени саморазогревания массу угля следует предварительно нагреть до 60—70°. Н. Гаврилов

12483. **Ускоренный метод определения зольности углей и коксов. Гросман, Голомбек** (Przyspieszony sposób oznaczania popiołu w węglach i koksach. Grossman Andrzej, Gołombek Jerzy), Koks, smoła, gaz, 1957, **2**, № 1, 20—22 (польск.; рез. русск., англ., нем.)

Разработана система лабор. трубчатой электропечи для непрерывного определения зольности в пробах угля или кокса. В трубке печи длиной 500 *мм* и диам. 75 *мм* установлен вкладыш той же длины, шириной 65 *мм* и высотой 15 *мм* из жаростойкой стали, по которому с помощью цепного транспортера перемещаются вводимые в печь чашечки стандартного типа с анализируемыми пробами топлива; в трубку непрерывно вводится требуемый для сожжения O_2 или воздух; с помощью терморегулятора в печи поддерживается т-ра от 500 до 900°. При 800° и подаче O_2 в такой печи анализируется 30 образцов угля в час; при 900° и подаче воздуха — 25 образцов угля или 20 образцов кокса. Результаты анализов удовлетворительно согласуются с найденными по стандартному методу. К. З.

12484. **Дилатометрический метод определения коксуемости углей. Вехов В. А.,** Изв. Вост. фил. АН СССР, 1957, № 2, 82—89

Проверка дилатометрич. метода определения коксуемости, предлагаемого международной топливной комиссией, проведенная на кузнецких углях, показала возможность легкого и быстрого определения т-р различных стадий пластич. состояния углей: начала плавления, периода вспучивания и конца плавления. По сравнению с пластометрич. методом Л. М. Сапожникова и методом Е. М. Тайца, М. И. Люкимсон и З. С. Тябиной предложенный метод недостаточно чувствителен. М. Пасманик

12485. **Интерферометрический метод определения бензола и некоторых загрязняющих компонентов в угольном газе. Туровская, Енджейчик** (Interferometryczne oznaczanie benzolu i pewnych zanieczyszczen w gazie węglowym. Turowska A., Jędrzejczyk B.), Prace inst. Min-wa hutn., 1957, **9**, № 2, 87—92 (польск.; рез. русск., англ.)

Применен интерферометрич. метод для определения содержания бензола, аммиака, сероводорода и нафталина в газах коксохимич. или газовых з-дов; разработаны методы калибровки интерферометра, технич. требования к активированному углю, условия проведения анализов. Показано, что для определения бензола этот метод вполне себя оправдывает, так как он прост, достаточно точен и требует всего 50 мин. для анализа; при изменении технологич. режима коксования или смены шихты требуется новая калибровка прибора. Метод применим также для определений аммиака и сероводорода в неочищ. газе, но для определения нафталина метод оказался непригодным. К. З.

12486. **Прибор для определения содержания бензольных и других углеводородов или аналогичных веществ, растворенных либо эмульгированных в воде. Выкоукал** (Přístroj ke stanovení benzolových a jiných uhlovodíků a podobně se chovajících látek rozpuštěných nebo emulgovaných ve vodě. Vykoukal J.), Paliva, 1957, **37**, № 7, 233—235 (чешск.; рез. русск., нем.)

Прибор состоит из дистиляционной колбы с дефлегматором, в нижней части которого установлен мерный сборник для конденсата; конденсирующаяся в сборнике вода может перетекать обратно в колбу, а растворенное или эмульгированное в-во измеряется. Точность определений $> 0{,}01—0{,}001$ об.%. Предлагаемый метод и прибор могут найти применение на газовых, коксохим., смолоразгонных и других з-дах. К. З.

12487 К. **Наука об угле. Состав углей. Кревелен, Схёйер** (Coal science; aspects of coal constitution. Krevelen D. W., Schuyer J. Princeton, J. J., Van Nostrand, 1957, 364 pp., ill., map., 9.50 doll.) (англ.)

12488 П. **Способ и аппаратура для агломерации топлива. Ходжес** (Process and apparatus for producting agglomerated fuel. Hodges F. A. J.) [Modern Techniques, Ltd]. Англ. пат. 704745, 3.03.54

Сырой порошкообразный уголь с помощью шнеков передвигается сверху вниз по системе желобов, установленных в камере, обогреваемой горячими печными газами; противотоком к углю через камеру пропускают инертный или восстановительный газ. При прохождении через камеру уголь подсушивается и прогревается до 250—350°, после чего продавливается под давлением через отверстия желаемого сечения. Получаемый таким путем агломерат можно разрезать или дробить на частицы удобных размеров. Г. Стельмах

12489 П. **Обработка торфа и подобных лигно-целлюлозных материалов. Седерквист** (Treating peat and similar ligno-cellulosic materials. Cederquist Karl N.) [Stora Kopparbergs Bergblags, Aktiebolag]. Канадск. пат. 518597, 15.11.55

Получение топлива из содержащих воду лигно-целлюлозных материалов заключается в предварительном подогреве нецел. пульпы данного материала и непрерывной подаче ее в сосуд под давл. 20—200 *атм*, куда непрерывно подают O_2-содержащие газы для поддерживания т-ры на уровне 150—300° при одновременном отборе из сосуда получаемых неконденсирующихся газов и прогретого под давлением материала; при этом физ. тепло газов и твердого материала исполь-

зуется для предварительного подогрева свежих порций материала и удаления влаги из него.

Г. Стельмах

12490 П. Коксование угольной мелочи и других мелкоизмельченных топлив и соответствующая аппаратура (Carbonization of coal fines and like finely divided fuel and apparatus for use therewith) [Coppee Co. (Great Britain), Ltd]. Англ. пат. 735026, 10.08.55

Угольная мелочь в реторте или в прямоугольной камере подвергается воздействию вибраций с помощью параллельно подвешенных стержней, в результате чего происходит уплотнение угля у стенок камеры. Частота колебаний 8—20 тысяч/мин. Для смазки к углю можно добавлять некоторое кол-во нефти. Вибраторы перемещаются по верхней части коксовых печей и вдоль боковой ее стенки. Вибратор состоит из электромотора, установленного на подвесной раме со стержнями, проходящими в камеру через отверстия в верхней и боковой стенках печи. Стержни могут быть изготовлены из металлич. труб или прутьев.

У. Андрес

12491 П. Способ фракционирования фенольных и нафталиновых масел. Сальвадори, Гедж, Винь, Веттштейн (Procédé de fractionnement des huiles phénoliques et naphtaléniques. Salvadori André, Guedj Désiré, Vignes Roger, Wettstein Robert) [Gaz de France (Service national)]. Франц. пат. 1109140, 23.01.56

Способ состоит в азеотропной ректификации фенольного или нафталинового масла после добавления к нему в-ва, дающего с водой азеотропную смесь, т-ра кипения которой находится в интервале между т-рой кипения, наиболее высокой для различных азеотропных водно-углеводородных смесей, и т-рой кипения азеотропа вода-фенол; указанное в-во должно давать с фенолом азеотропную смесь, т-ра кипения которой должна быть > 100° при нормальном давлении. Для указанной цели берется такой двухатомный спирт, как этиленгликоль. Пример. В обогреваемый паром перегонный куб емк. 100 *л* вводят 50 *л* фенольного масла, содержащего (в %): нейтр. масел 70, фенолов 28 и оснований 1,8; затем добавляют 20 *л* воды и 15 *л* этиленгликоля. Полученную азеотропную водно-углеводородную смесь перегоняют в интервале т-р 90—98,8° в колонне с 50 тарелками. Затем при 99,3° отгоняется азеотропная смесь вода-этиленгликоль. В результате в отгоне получается 35 *л* нейтр. масла, содержащего < 0,1% фенолов и 1,5% воды, 0,89 *л* чистых оснований; в котле остается 13,85 *л* фенолов, свободных от углеводородов.

Н. Гаврилов

12492 П. Очистка нафталина. Феруэтер (Purification of naphthalene. Fairweather H. G. C.) [American Cyanamid Co.]. Англ. пат. 737900, 5.10.55

Сырой нафталин (I), получаемый кристаллизацией из фракции каменноугольной смолы, очищается в центрифуге промывкой в водн. р-ре, содержащем < 1% Na-соли ди-(2-этилгексил)-сульфоянтарной к-ты, при т-ре > 65°, но ниже т. пл. I. На 1 вес. ч. I необходимо 5 ч. для промывки р-ра, содержащего 0,125% поверхностноактивного в-ва и 0,5% Na_2CO_3. Первая порция р-ра собирается отдельно, а остальные порции используют для промывки при 50° следующих партий сырого I. Даются схемы, иллюстрирующие очистку I, с промывкой I вначале рециркулирующим р-ром при 50°, а затем свежим при 70—75°. I может гранулироваться путем выливания расплавленного сырого I в щел. р-р, напр. р-р Na_2CO_3 и охлаждением в присутствии моющего средства, напр. мыла, при непрерывном перемешивании при т-ре на 1—6° ниже т. пл. I. Сырье подают непрерывно, время пребывания в кристаллизаторе 5—24 часа.

Н. Лапидес

12493 П. Перегонка нефтесодержащих минералов (Distillation of oil-bearing minerals) [Standard Oil Development Co.]. Австрал. пат. 164383, 11.08.55

Предлагается способ перегонки битуминозных сланцев в псевдоожиженном слое, образующемся при прохождении газового потока снизу вверх через этот слой; необходимое для р-ции тепло хотя бы частично подводится за счет контактирования мелкораздробленного сланца в теплообменной зоне с дисперсным, инертным, твердым теплоносителем (ТТ), нагреваемым отдельно. Контактирование ТТ со сланцем осуществляется по принципу противотока, а размер и плотность частиц подбираются так, чтобы скорость оседания у них была больше, чем у частиц сланца.

В. Щекин

12494 П. Газификация пылевидных и мелкозернистых топлив (Gasification of pulverulent to granular fuels) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Англ. пат. 737070, 21.09.55

По предлагаемому способу газификации пылевидного топлива в пламени при помощи экзотермич. и эндотермич. газифицирующих агентов (ГА) экзотермич. ГА перед вводом в камеру газификации делится на 2 потока: 1-й поток, вместе с эндотермич. ГА (пар или CO_2) или без него вводится параллельно потоку топлива, 2-й перпендикулярно потоку топлива. Пылевидное топливо вводится несущим агентом (напр., воздухом) через трубу (I), окруженную кольцевой камерой газификации (II), в которую вводится 1-й поток; 2-й поток вводится по трубе (III), концентричной I и оканчивающейся на выходе в II отражателем, направляющим поток из III перпендикулярно потокам из II и I. Процесс регулируется по т-ре стенок камеры II. Пример. Вводится (в час): через I — 200 *кг* коксовой пыли, через II — 40 $м^3$ O_2 и 62 $м^3$ пара, через III — 90 $м^3$ O_2. Дана схема аппарата.

В. Кельцев

См. также: Происхождение углей 10909, 10910. Хим. переработка углей 11822. К.-и. п. на коксовых установках 11657.

ПЕРЕРАБОТКА ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ И НЕФТИ. МОТОРНОЕ И РАКЕТНОЕ ТОПЛИВО. СМАЗКИ

Редакторы *И. М. Руденская, М. О. Хайкин*

12495. Принцип использования нефтяного сырья Азербайджана. Ашумов Г. Г., Тр. 1-й научн. сессии Совета по координации АН АзербССР. Баку, АН АзербССР, 1957, 114—131

На основании проводившихся с 1945 г. исследований предложено разбить нефти Азербайджана на 8 типов вместо существующих 29 в настоящее время. I группа состоит из нефтей верхнего отдела Апшеронского полуострова: сураханской отборной, сураханской обыкновенной, карачухурской верхнего отдела и калинской верхнего отдела. Эти нефти являются сырьем для произ-ва авиамасел, дизтоплив, высокооктанового бензина и др. II группа состоит из нефтей верхнего отдела апшерона Ленинского и Сталинского районов: балаханской масляной (совместно с раманинской) и биби-эйбатской легкой. III группа — нефть Бузовнинского месторождения — сырье для дизельных, турбинных, трансформаторных масел, для всех светлых продуктов. К IV группе относятся нефти сураханская масляная, Нефтяные Камни и Умбакинская. V группа — нефти локбатанская, путинская, нефтечалинская, кергезская, биби-эйбатская тяжелая — сырье для выработки высокооктанового бензина, дизтоплив и др. К VI группе относятся нефти балаханская тяжелая, бинагадинская, артемовская — сырье

для получения низкозастывающих продуктов. VII группа — нефти артемовская парафинистая, калинская нижнего отдела, биби-эйбатская парафинистая, бухтинская. Эти нефти являются резервом для увеличения ресурсов масел. К VIII группе относятся нефти: сураханская тяжелая, гоусанская, карачухурская нижнего отдела, шабанданская, ясамальская — сырье для получения светлых продуктов, дизтоплива и др. Г. М.

12496. **Уменьшение содержания серы в американских нефтях. Шелтон, Мак-Кинни, Блейд** (Domestic crudes contain less sulfur. Shelton E. M., McKinney C. M., Blade O. C.), Petrol. Refiner, 1957, 36, № 5, 257—260 (англ.)

Соотношение высокосернистых (> 0,50% S) и низкосернистых (< 0,50% S) нефтей в США, составлявшее 0,63 в 1948 г., упало до 0,58 в 1955 г. Содержание S в нефти было определено для 700 месторождений в основных нефтяных областях США и все нефти были разделены на 5 групп в зависимости от % S в них: 0—0,25, 0,26—0,50, 0,51—1,00, 1,01—2,00 и > 2%. Большой статистич. материал показывает кол-ва добываемых в США нефтей по годам за период 1948—55 гг., а также соотношение между указанными 5-ю группами нефтей. Г. Марголина

12497. **Оптическая активность, плотность и молекулярный вес масляных фракций нефтей Саратовского месторождения. Сообщение 3. Коваленко Н. И., Шмарковская Н.**, Уч. зап. Сарат. ун-та, 1954, 36, 73—83

Приводятся данные по углу вращения плоскости поляризации (α), плотности, мол. весу, а также значения уд. и мол. вращения узких масляных фракций наиболее тяжелой нефти Саратовского месторождения. Как и для наиболее легкой нефти, у фракций с максим. оптич. активностью наблюдается наибольшее отклонение среднего мол. веса от его истинного значения. Зависимость α от т-ры кипения фракций у исследованной нефти имеет своеобразный характер. Отрезок кривой в температурном интервале 100—160°/1 *мм* имеет резко выраженную выпуклость, обращенную от оси абсцисс. Низшие фракции нефти (т. кип. 60—80°/1 *мм*) обладают чрезвычайно редко встречающимся левым вращением $[\alpha]^{45}D = -0{,}14°$, что находится в полном соответствии с холестериновой теорией оптич. активности нефти и свидетельствует о наличии неразложившегося холестерина в легких фракциях нефти. Подтверждают это и результаты облучения фракции 60—80° ультрафиолетовым светом. Сообщение 2 см. РЖХим, 1957, 31898. Б. Энглин

12498. **Итоги работ и основные задачи в области дальнейшего развития нефтехимической промышленности. Далин М. А.**, Тр. 1-й научной сессии Совета по координации АН АзербССР. Баку АН АзербССР, 1957, 65—72

Указано, что в Азербайджане разработаны процессы пиролиза углеводородных газов с получением C_2H_4, синтеза присадок к маслам, синтеза алкилбензолов сернокислотным методом и на $AlCl_3$ и др., а также развернуты исследовательские работы по пиролизу газов и тяжелых нефтяных остатков с подвижным контактом, газоразделению гиперсорбцией, дегидрированию бутана в кипящем слое и др. Автор считает необходимым проведение в будущем следующих исследовательских работ: прямое окисление этилена, получение политэна из нефтяного этилена, синтез изопропилового спирта, увеличение выхода бутиленов при каталитич. крекинге, получение искусств. волокна из нефтяного сырья через ксилолы, параксилолы и терилен. С. Розеноер

12499. **Газ нефтеперерабатывающих заводов — сырье для химического синтеза. Салихов И. С.**, Нефтяник, 1957, № 9, 17—18

Приводятся технологич. схемы переработки газа первичной перегонки с целью получения этана, пропана и изобутана, а также выработки сжиженного газа для различных нужд, предложенные работниками Уфимских нефтеперерабатывающих з-дов. Б. Энглин

12500. **Пуск нефтезавода в штате Делавэр (США). Неммерс** (Delaware refinery goes on stream. Nemmers R. J), Compressed Air Mag., 1957, 62, № 6, 162—169 (англ.)

В мае 1957 г. пущен з-д, перерабатывающий 20 700 $м^3$ нефти в сутки. В составе з-да установки прямой перегонки, коксования (в псевдоожиженном слое) тяжелых остатков перегонки нефти, производительностью 8700 $м^3$ в сутки (продукты: газ, сырье каталитич. крекинга и мелкодисперсный кокс); каталитич. крекинга Ортофлоу (16 000 $м^3$) в сутки; газофракционирования; полимеризации ЮОП (2400 $м^3$ в сутки сырья); сернокислотного алкилирования (800 $м^3$ в сутки легкого алкилата); пятипоточной гидроочистки от серы лигроиновой, керосиновой и газойлевых фракций прямой гонки, тяжелого лигроина и газойля каталитич. крекинга; гудриформинг (7200 $м^3$ в сутки); произ-во H_2 (840 тыс. $м^3$ в сутки из C_3H_8; произ-во серы (340 *т* в сутки). С. Розеноер

12501. **Деэмульсация нефтей. Лабб** (La désémulsion des pétroles bruts. Labbe C.), Rev. Inst. franç. pétrole, 1956, 11, № 5, 584—598 (франц.; рез. англ.)

Рассмотрены принципы применения и действия деэмульгаторов (ДЭ) для нефтяных эмульсий. Отмечаются преимущества неионных ДЭ. Такого типа ДЭ лабораторно синтезированы из алкилфенола получением полимера, содержащего несколько фенольных ядер, к которому присоединена цепь из нескольких молекул окиси этилена; получены неионные ДЭ, содержащие 3—5 фенольных ядер и 4—17 молекул окиси этилена. Проверка разных неионных ДЭ показала, что их деэмульгирующее действие зависит от олеофильной (числа фенольных ядер) и гидрофильной (числа молекул окиси этилена) частей молекулы и что оно значительно уступает таковому продажных ДЭ. Смесь неионного ДЭ с продажными алкиларилсульфоновыми к-тами (1 : 1 объемн. ч.) обладает более высоким деэмульгирующим действием, чем каждый отдельный компонент, и сравнимым с таковым продажных ДЭ. Проводилось разделение двух нефтяных эмульсий разного характера смесями, содержащими неионные ДЭ с разным кол-вом фенольных ядер и молекул окиси этилена (0,1% смеси на эмульсию). Зависимость между составом ДЭ и действием оказалась разной для обеих эмульсий и общего вывода нельзя было сделать. А. Равикович

12502. **Переработка высокосернистых нефтей на АВТ. Кулиджанов И., Бурмистров А.**, Нефтяник, 1957, № 7, 28—29

Чтобы обеспечить переработку всей поступающей высокосернистой нефти на Куйбышевском нефтеперерабатывающем з-де предложен ряд мероприятий, позволивших увеличить с эвапоратора отбор головной фракции (с концом кипения 205°) с 3—5 до 8—10%. По схеме проекта головная фракция должна пройти стадию физ. стабилизации с целью освобождения от H_2S, а бензин, получаемый с атмосферной колонны,— стадию выщелачивания H_2S р-ром NaOH. Увеличение отбора бензина с предварительного испарителя позволило удалять H_2S в стабилизаторе и тем сократить расход NaOH. Г. Марголина

12503. **Выявление причин низкого отбора светлых нефтепродуктов на атмосферных и вакуумных трубчатых установках и разработка мероприятий по увеличению отбора светлых нефтепродуктов от сырья. Исмайлов Р. Г., Гутыря В. С., Гусейнов Д. А., Рустамов М. И., Кабанова М. Ф., Али-**

ев В. С., Шевцов И. С., Индюков Н. М., Сафаралиев Д. К. В сб.: Вопр. исслед. нефтей и нефтепродуктов, разработки процессов переработки нефти и обслед. заводск. установок. Вып. 1, Баку, 1957, 20—22

АзНИИ установлена возможность увеличения глубины отбора светлых нефтепродуктов на атмосферных установках (АУ) с получением утяжеленного мазута без ущерба качеств. показателей масляного произ-ва. При атмосферной перегонке бузовнинской нефти на обычном режиме отбор составлял 32—34%, при получении мазута с условной вязкостью при 100° 3,0—2,3 и содержанием фракций до 350 7,85% на нефть, отбор был повышен до 38%, при увеличении вязкости мазута до 4,2—4,4 и уменьшении кол-ва фракций до 350° в мазуте до 3,6%. Предложена комплексная схема работы АЯ и вакуумных установок (без промежуточного охлаждения мазута).

С. Розеноер

12504. Исследование потерь бензина с неконденсирующимися газами. Шевцов И. С., Дадашев Х. К., Баграмова А., Григорьян Э. В. В сб.: Вопр. исслед. нефтей и нефтепродуктов, разработки процессов переработки нефти и обслед. заводск. установок. Вып. 1, Баку, 1957, 15—19

С целью выявления потерь бензина с неконденсирующимися газами обследованы 7 атмосферных установок одного из з-дов «Азнефтезаводы». Приведены анализы газов из скрубберов, водоотделителей и конденсаторов смешения. Показано, что потери бензина с неконденсирующимися газами составляют 0,01—0,07% на перерабатываемую нефть для 5 из 7 обследованных установок. Повышенные потери — 0,622% имеются на установке № 5, вследствие получения весьма легкого бензина. Разработана схема улавливания бензина для уменьшения потерь на этой установке путем дополнительной абсорбции неконденсирующихся паров из скруббера водоотделителя.

С. Розеноер

12505. Очистка циркуляцией. Тибадо (Circulation cleaning with detergents. Thebadeau A. T.), Oil and Gas J., 1957, 55, № 25, 136—138 (англ.)

Описан способ чистки ректификационных колонн, теплообменников и кипятильников, многократно применяемый на з-де в Луизиане. Удаление осадков соединений S, C и Fe производится циркуляцией р-ра, содержащего кислотный реагент (Оакит-88). По сравнению с ручным способом время чистки сокращается с 2—3 суток до 16 час.

С. Розеноер

12506. Реакции расщепления углеводородов. Кахлик (Reakcja rozszczepiania węglowodorów. Kachlik Kazimierz), Nafta (Polska), 1957, 13, № 3, 72—77 (польск.)

Рассмотрены возможные р-ции расщепления углеводородов, протекающие при термич. и каталитич. крекинге нефтяных фракций, выкипающих до 200°.

К. З.

12507. Развитие опытно-промышленных методов крекинга нефтяного сырья для получения городского и промышленных газов. I. II. Герхольд (Die verfahrenstechnische Entwicklung der Ölspaltverfahren zur Erzeugung von Stadtgas und Industriegasen. Gerhold Max), Erdöl und Kohle, 1956, 9, № 11, 765—770; № 12, 844—851 (нем.)

I. Обзор методов получения газов, обогащенных этиленом и другими олефиновыми углеводородами. Библ. 13 назв.

II. Обзор методов получения городского и синтез-газов из жидкого и газообразного углеводородного сырья. Библ. 32 назв.

Н. Кельцев

12508. Причины, обусловливающие вспенивание нефтяного сырья при термическом разложении. Игонин П. Г., Химия и технол. топлива и масел, 1957, № 6, 66—68

Исследованиями установлено, что величина вспенивания при деструктивной переработке тяжелого сырья, независимо от т-ры коксования, имеет линейную зависимость от коксового числа сырья, выражаемую ф-лой $\Delta V = 0{,}17\ K_ц$, где ΔV — величина прироста единицы объема сырья, $K_ц$ — коксовое число. Предположено, что явление вспенивания обязано хим. превращениям, сопровождающим процесс коксования тяжелых нефтяных остатков, при этом отмечается, что при коксовании нефтяных остатков происходит образование карбоидов из асфальтенов, а при коксовании пеков — повышение конц-ии карбоидов за счет дистилляции. Описана методика проведения опытов.

Б. Энглин

12509. Новый двухстадийный процесс крекинга на псевдоожиженном катализаторе. Хелдман, Кунрёйтер, Маршалл, Ребейн (Two-stage fluid cracker — new model. Heldman J. D., Kunreuther F., Marshall J. A., Rehbein C. A.), Petrol. Engr, 1956, 28, № 6, C6—C10 (англ.)

Для получения больших выходов конечных продуктов и снижения коксообразования желательно крекировать отдельные фракции сырья при соответственно подобранных условиях. Фирмой Shell Oil разработан новый 2-ступенчатый процесс каталитич. крекинга на псевдоожиженном Al-Si-катализаторе. Исследования велись в течение нескольких лет сначала на опытной установке. Условия процесса в 1-й и 2-й ступенях следующие: 470—565° и 480—540°, давл. 1,1 ат, продолжительность контакта в секундах: 2—15 и 10—40, соотношение катализатор : сырье 3—50 и 2—15, степень превращения 20—70 и 15—70 объемн. %, суммарно 50—80 объемн. %. Катализатор — технич. Al—Si с уд. поверхностью ~ 89 $м^2$ на 1 *г*, пористостью 0,25 *мл* на 1 *г*, содержащий (в %) 0,12 Fe, 0,003 V, 0,0012 Cu, 0,003 Ni, 0,0041 Cr. Крекировали три вида газойля из нефтей различных месторождений с содержанием S 0,57—1,25 вес.%. Выходы бензина, равные 24—33 вес.% на сырье при одноступенчатом процессе, повышались до 37—42 вес.% при крекинге в 2 стадии. Выходы легкого и тяжелого газойлей соответственно несколько уменьшались, коксообразование было одинаковым (5—8 вес.%). По хим. составу бензины 2-проходного крекинга характеризуются более высоким содержанием олефинов (43 вес.%) и более высоким малеиновым числом. Октановые числа бензинов — одинаковые 98 по исследовательскому методу (с ТЭС). Цетановое число легкого газойля 2-проходного крекинга несколько ниже (32 против 37). Приводится схема промышленной установки в Анакорте, штат Вашингтон, США.

И. Рожков

12510. Некоторые итоги разработки и освоения технологии переработки углеводородного сырья над циркулирующим катализатором под давлением. Гончарова М. А., Крамской В. П. В сб.: Вопр. исслед. нефтей и нефтепродуктов, разработки процессов переработки нефти и обслед. заводск. установок. Вып. 1, Баку, 1957, 35—38

Описана работа опытной установки АзНИИ НП, состоящей из 4 последовательно сопряженных аппаратов типа «кипящий слой» для непрерывной контактно-каталитич. переработки углеводородного сырья под давлением до 20 *ати*. Катализатор последовательно циркулирует через реактор, нижний стриппинг, подъемный транспортный катализатопровод, разгрузочный бункер, регенератор, верхний стриппинг, реактор. Проведена серия опытов по переработке бензина на синтетич. Al—Si-катализаторе при различных режимах. В результате реформинга низкосортного бензина октановое число повысилось с 55,4 до 69,8, содержание

ароматич. углеводородов возросло с 13,2 до 29,8%. Условия реформинга: 500°, 10 *ати*, весовая скорость подачи сырья 0,5. Освоена циркуляция катализатора под давл. 20 *ати*. С. Розеноер

12511. **Каталитический крекинг керосина и кумола над окисью алюминия, десорбированной при высокой температуре. Хара, Икэбэ, Мита** (高温脱着アルミナ触媒による石油およびキュメンの接触分解. 原伸宜, 池邊清, 三田幸太郎), 工業化學雑誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 12, 1407—1411 (японск.)

Показано, что Al_2O_3 (I), десорбированная при высокой т-ре обладает малой активностью при каталитич. крекинге керосина и кумола. Такая I обладает небольшой адсорбционной способностью (после нагревания 4 час. при 500° в вакууме 10 *г* I адсорбируют 1,85 *см*^{3} пропана) и высокой кислотностью. I перед крекингом керосина нагревали 6 час. при 500°; после снижения т-ры до 450° проводили крекинг (объемная скорость 1,5). Керосин после крекинга имеет несколько облегченный фракционный состав. Выход газа 3,4 *см*^{3} на 1 *мл* сырья; газ содержал 61,9% предельных и 15,7 H_2. Перед крекингом кумола I нагревали 1 час при 450° и давлении 10^{-5} *мм* рт. ст.; после доведения давления в системе до давления паров кумола при комнатной т-ре пары кумола пропускали над I с объемной скоростью (при 20°) 0,2—0,25. Кумол разлагался на бензол и пропилен; побочных р-ций не протекало; степень разложения 1—1,3%. При крекинге над примененными для сравнения алюмосиликатными катализаторами степень разложения достигает 4,3%. Низкая активность I указывает на то, что в механизме катализа вместе с кислотными группами должны одновременно участвовать и центры адсорбции. Ю. Ермаков

12512. **Новая техника исследования промышленной характеристики катализаторов каталитического крекинга в кипящем слое. Вильсон, Гуд, Дил, Бруэр, Аплби** (Commercial performance of fluid cracking catalysts. A new technique of study. Wilson W. B., Good G. M., Deahl T. J., Brewer C. P., Appleby W. G.), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 11, 1982—1989 (англ.)

Описаны методы изучения величины дезактивации катализатора (К), связанной с уменьшением объема пор и поверхности во время работы. К разделяют на узкие фракции с одинаковыми физ. свойствами тремя методами: 1) по видимой плотности, путем флотации в бинарной смеси CCl_4 и $C_2H_4Br_2$ или C_2Br_4, К центрифугируют, а полученные фракции вновь делят на более узкие, затем К промывают в смеси C_2H_5OH и *н*-C_5H_{12} и прокаливают при 550° для удаления флотирующего агента; 2) по методу объема пор, который предусматривает до флотации насыщение пор К водой; 3) по методу радиуса пор, который предусматривает неполное насыщение пор К водой. В этом случае вода заполняет преимущественно мелкие поры. Разделение можно вести комбинируя все три метода. При применении частиц К, меченных радиоактивными в-вами (напр., Sc — 46), можно проследить распределение их по фракциям с различными физ. свойствами. Описана техника проведения опыта на промышленной установке. Отмечено, что за 24 часа работы свежий К терял 75% поверхности и до 50% объема пор. Указано, однако, что закупорка пор играет незначительную роль в дезактивации К на промышленной установке. Ю. Коган

12513. **Перераспределение водорода при каталитическом крекинге вакуумных отгонов. Гутыря В. С., Алиев В. С., Альтман Н. Б.**, В сб.: Вопр. исслед. нефтей и нефтепродуктов, разработки процессов переработки нефти и обслед. заводск. установок. Вып. 1, Баку, 1957, 28—34

Изучен баланс перераспределения водорода в одноступенчатом крекинге тяжелых дистиллятов, влияние активности катализатора (К), его закоксованности, т-ры процесса, скорости подачи и природы сырья. Эксперим. работы проведены на лабор. крекинг-установке периодич. действия над пылевидным Al — Si-K, в условиях «кипящего» слоя, с двумя видами вакуумных отгонов (350—500°): от карачухурского мазута (с наибольшим содержанием H_2) и от балаханского мазута (с наименьшим содержанием H_2). На основании данных «водородонасыщенности» (В) продуктов крекинга указанных отгонов, авторы считают, что, изменяя режим крекинга и снижая активность К, можно подобрать условия для максим. отбора дизельного топлива (ДТ) из тяжелого дистиллятного сырья при оптимальном использовании водорода в сырье; при исследованных режимах нельзя получить ДТ с В большей, чем В сырья; при получении качеств. ДТ решающим является подбор сырья, обогащенного водородом; при промышленном крекинге тяжелых дистиллятов требуется применение малоактивных К и работа с рециркуляцией. С. Розеноер

12514. **Платформинг. Эглов** (The platforming process. Egloff Gustav), J. Inst. Petrol., 1955, 41, № 375, 69—79 (англ.)

12515. **Получение улучшенного моторного топлива и нефтяного сырья для химической промышленности. Новые установки фирмы Esso-Raffinerie в ФРГ. Шмелинг** (Verbesserter Kraftstoff und chemische Grundprodukte. Weiterer Ausbau der Esso-Raffinerie Hamburg — Harburg. Schmeling Frithjof), Erdöl und Kohle, 1957, 10, № 8, 509—512 (нем.)

Характеристика процесса и технологич. схемы гидроформинга в псевдоожиженном слое и установки по разделению газов. Строительство новых установок фирмы. Б. Энглин

12516. **Гидроизомеризация парафинов C_5 и C_6. Белден, Хензель, Старнс, Забор** (Upgrading the C_5 and C_6 paraffins. Belden D. H., Haensel V., Starnes W. G., Zabor R. C.), Oil and Gas J., 1957, 55, № 20, 142—146 (англ.)

К 1960 г. в США намечено получать $>$ 160 млн. *л* в сутки низкооктановых фракций C_5 и C_6 с большим содержанием *н*-парафинов. Кол-во этих фракций по отношению к кол-ву автобензинов составит 20%. При помощи процесса гидроизомеризации (Пенекс-процесс) можно повышать октановое число (ОЧ) фракций C_5 и C_6 на 10—19 пунктов при выходе конечных продуктов 97—99%. В настоящее время проектируется несколько установок гидроизомеризации производительностью 320—6200 тыс. *л* в сутки. Совместная изомеризация фракции C_5 и C_6 нецелесообразна, так как при этом глубина превращения нормальных парафинов в *изо*-парафины меньше, чем при раздельной изомеризации. И. Рожков

12517. **Новый процесс изомеризации.—** (New isomerization process.—), Canad. Oil and Gas Inds, 1957, 10, № 2, 70, 72 (англ.)

Одним из последних процессов изомеризации C_5 и C_6 является процесс «изо-кел» (компании Kellogg), запроектированный для повышения октановых чисел (ОЧ) прямогонных бензинов и лигроинов. Изомеризацию C_5 и C_6 ведут одновременно, а продукты р-ции разделяют на два потока: *изо*-C_5 с ОЧ 104,9 + 3 *мл* ТЭС и *изо*-C_6 с ОЧ 89—92 + 3 *мл* ТЭС по исследовательскому методу. Расчеты показали, что непрореагировавшие C_5 следует добавлять к исходному сырью, а C_6 изомеризовать за один раз. На з-де с производительностью 7950 *м*^{3} в сутки установка «изо-кел» на 493 *м*^{3} в сутки окупила себя через 19 месяцев. Ю. К.

12518. Комбинированная установка пенекс и платформинга. Белден (Penex and platforming team up. Belden D. H.), Petrol. Refiner, 1956, **35**, № 10, 149—152 (англ.)

Сравнением данных работы комбинированной установки пенекс (каталитич. изомеризация C_5 и C_6 в присутствии H_2) и платформинга, с отдельной установкой платформинга, показано, что комбинирование экономично и дает продукт с более высоким октановым числом при одинаковом выходе. Приведены таблицы качества сырья, получаемых продуктов и стоимости, а также графики зависимости между выходом фракции C_5 и октановым числом. Ю. Коган

12519. Селективная аналитическая гидрогенизация дистиллатов, содержащих олефины. Ватерман, Вебер, Звекхорст (Selective analytical hydrogenation of olefinic distillates. Waterman H. I., Weber A. B. R., Zweekhorst C.), J. Inst. Petrol., 1956, **42**, № 396, 349—354 (англ.)

Исследовалась каталитич. гидрогенизация (Г) двух фракций (т. кип. 200—260°), выделенных из продуктов платформинга медицинского масла на полупромышленной установке. 10 *г* фракции с 2 *г* катализатора обрабатывались во вращающемся автоклаве при начальном давл. 10 и 100 *атм*, при т-рах 20—300° и времени р-ции 1 час. В исходных фракциях и продуктах Г определялись олефины, парафиновые и ароматич. углеводороды по флуоресцентно-хроматографич. методу на силикагеле. Неселективны оказались катализаторы: Ni на кизельгуре, Pd на активном угле, Ni Рэнея и катализатор платформинга. Селективная Г осуществлена с Mo на активном угле (100 *атм*, 300° и с Pt на $Si-Al_2O_3$ в наиболее мягких условиях (10 *атм*, 110—120°). А. Равикович

12520. Усовершенствованный процесс сернокислотного алкилирования. Голдсби, Патни (Improved H_2SO_4 alkylation process. Goldsby A. R., Putney D. H.), Oil and Gas J., 1955, **54**, № 20, 104—107 (англ.)

В 1955 г. на з-де в Амарилло (Техас) пущена первая установка сернокислотного алкилирования (с новой схемой охлаждения) производительностью 160 $м^3$ в сутки алкилата. Получен авиаалкилат с концом кипения 204° и сортностью 155—160 (З — С) с выходом 95—98% от всего алкилата при расходе H_2SO_4 48 *г* на 1 *л* продукта. Приведены схема установки, характеристики продуктов. С. Розеноер

12521. Значение нефти для газовых заводов. Гладов (Betrachtungen über das Mineralöl und seine Bedeutung für die Ortsgaswerke. Gladow Felix), Gas- und Wasserfach., 1956, **97**, № 23, 986—988 (нем.)

Обсуждается вопрос о развитии газовой пром-сти в ФРГ. В 1955 г. в ФРГ было выработано 2,8 млрд. $м^3$ газа. Предполагается, что за 20 лет выработка утроится. Добыча угля в Рурском бассейне не может обеспечить такого прироста произ-ва газа. Поэтому нефть становится важным сырьем для получения газа. Потребление нефти в ФРГ в 1956 г. составило 11,9 млн. *т*, из них ввезено из стран Среднего Востока 65%, из США 7% и добыто внутри страны 28%. Мощность нефтеперерабатывающих з-дов к началу 1956 г. была 14,5 млн. *т*, намечается увеличение ее к 1960 г. до 25 млн. *т*. Приведены данные о стоимости произ-ва газа из нефти. И. Марьясин

12522. Получение газа для производства синтетического аммиака. Лобачев А. Г., Хим. пром-сть, 1957, № 2, 108—116

По данным зарубежной практики рассматриваются способы получения газа для синтеза NH_3 из природного газа, газов нефтепереработки и из нефти. Библ. 13 назв. В. Щекин

12523. Широкое развитие коксования в псевдоожиженном слое. Карлсмит, Хейг, Холт (Fluid coking secures wide acceptance. Carlsmith L. E., Haig R. R., Holt P. H.), Oil Forum, 1957, 11, № 3, 90—93 (англ.)

Приведены данные о процессе коксования нефтяных остатков в псевдоожиженном слое коксовых частиц, получившем развитие в последнее время в США. Общая производительность эксплуатирующихся и строящихся восьми установок составляет ~18 000 $м^3$ в сутки. В. Кельцев

12524. Разработка метода разделения дисперсных частиц кокса по их величине в процессе коксования нефтяных остатков в «кипящем» слое. Алиев В. С., Тер-Саркисов Б. Г., Пилаева Л. П., В сб.: Вопр. исслед. нефтей и нефтепродуктов, разработки процессов переработки нефти и обслед. заводск. установок. Вып. 1, Баку, 1957, 39—47

Опыты разделения дисперсных частиц кокса (размером 1,5—0,15 *мм*, насыпной вес 0,684) по их величине проведены на моделях трех типов. Наиболее эффективен 3-ступенчатый сепаратор. В первой ступени при уширении пневмотранспортной линии происходит разделение смеси на два потока — верхний и нижний, причем в нижнем потоке концентрируются крупные фракции. Во второй и третьей ступенях при уменьшении диаметра трубы происходит отдувка малых частиц, увлеченных крупными фракциями. Определены оптимальные соотношения диаметров трех ступеней сепаратора, а также зависимость степени извлечения крупных частиц от текучей конц-ии кокса в транспортирующем газе. Рекомендуемый сепаратор, установленный на транспортной линии регенераторов, сепарирует до 40% крупных фракций, содержащихся в циркулирующем потоке порошкообразного кокса, получаемого при термоконтактном разложении нефтяных остатков. С. Розеноер

12525. Сжигание пылевидного кокса. Крейг, Смит (Burning fluid coke. Craig Ollison, Smith E. H.), Paper Amer. Soc. Mech. Engrs, 1956, № SA—63, 11 pp., ill.; Mech. Engng, 1956, 78, № 10, 921—925 (англ.)

Тонкодисперсный нефтяной кокс, получаемый в процессе переработки нефти, является хорошим энергетич. топливом: он успешно сжигается в топках, подобных пылеугольным. В. Загребельная

12526. Превращение высокосернистой нефти в малосернистую с пониженным удельным весом. Энрайт (New use of a new idea promises sweet crude from sour-crude fields and a higher gravity to boot. Enright Robert J.), Oil and Gas J., 1956, 54, № 53, 84—85 (англ.)

Сообщается о предложении применять гидроочистку высокосернистой западнотехасской нефти в мягких условиях. Содержание S при этом снижается от 2,5% до долей %, уд. вес — от 0,8816 до 0,8448; кроме того, удаляются азот- и кислородсодержащие компоненты, а также металлы, в частности V. Предполагается, что легкая гидроочистка сырой нефти будет выгодней, чем процесс гидрообессеривания. С. Розеноер

12527. Гидрообессеривание нефтепродуктов. Шервуд (Hydrierende Behandlung von Erdölprodukten. Sherwood Peter W.), Erdöl und Kohle, 1957, **10**, № 8, 503—508 (нем.)

Характеристика различных процессов гидрообессеривания дистиллятных и остаточных нефтепродуктов. Приводятся некоторые технологич. параметры очистки и данные по качеству продуктов, получаемых при гидрообессеривании различного сырья. Б. Энглин

12528. Увеличение мощности установок гидроочистки. Уибер (The boom is on for hydrogen. Weber

George), Oil and Gas J., 1955, 54, № 5, 72—75 (англ.)

В 1954 г. производительность установок гидроочистки составляла ~8 000 $м^3$ в сутки. В 1955 г. только в США производительность достигала 32 000 $м^3$ в сутки, а в 1960 г. составит ~240 тыс. $м^3$ в сутки. Производительность установок гидроочистки во всем мире составляет ~41 000 $м^3$ в сутки. В стадии строительства находятся установки общей производительностью 40 000 $м^3$ в сутки. Установки каталитич. реформинга являются дешевым источником водорода, который может быть использован для улучшения качества лигроина средних дистиллатов, масел и парафинов. Для всех остаточных топлив обработка водородом явится основным направлением переработки. В настоящее время имеется 16 вариантов процессов обработки водородом. Расход H_2 составляет 0,356—0,535 $нм^3$ на 1 $м^3$ сырья в случае очистки парафинов, а для обессеривания и гидрирования крекинг-керосинов 53,7—71 $нм^3$ на 1 $м^3$ сырья. Приведена таблица мощностей действующих, строящихся и запроектированных установок.

О. Кальницкий

12529. **Улучшение качеств некоторых автотракторных масел.** **Кулиев А. М., Кулиев Р. Ш., Антонова К. И., Китушина Е. Н.** В сб.: Вопр. исслед. нефтей и нефтепродуктов, разработки процессов переработки нефти и обслед. заводск. установок. Вып. 1. Баку, 1957, 48—53

Разработана новая технология произ-ва автотракторного масла АС-5, путем селективной кислотно-контактной очистки дистиллята суженного фракционного состава. Полученное масло АС-5 отличается отсутствием низкокипящих фракций, улучшенной вязкостно-весовой константой, малой коррозионной агрессивностью, повышенной стабильностью и лучшими показателями моторных испытаний. Для повышения качества автола 10 и уменьшения расхода серной к-ты и умбрина предложена селективная очистка дистиллята фурфуролом или фенолом с последующей легкой кислотной обработкой рафинатов перед контактированием.

Г. Марголина

12530. **Деасфальтизация нефтяных остатков жидким пропаном.** **Кулиев А. М., Кулиев Р. Ш., Дрейзина М. М., Кеворкова И. С.,** В сб.: Вопр. исслед. нефтей и нефтепродуктов, разработки процессов переработки нефти и обслед. заводск. установок. Вып. 1. Баку, 1957, 66—68

В работах по получению масел из остатков от вакуумной перегонки мазутов деасфальтизацией жидким пропаном, проводимых АзНИИ НП, исследованы гудроны балаханской масляной, бузовнинской, биби-эйбатской и других нефтей с т. кип. > 500—520°. Деасфальтизацию проводили в аппарате периодич. действия и на непрерывно действующей опытной установке. Найдено, что оптимальным сырьем по выходу остаточных масел и их качеству является гудрон балаханской масляной нефти. На основании данных АзНИИ НП на з-де им. Сталина построена установка деасфальтизации балаханского гудрона. Деасфальтизат с промышленной установки используется как котловый вапор и вязкий компонент дизельного масла.

С. Розеноер

12531. **Депарафинизация растворителями. Часть I.** **Раучка, Полль, Пасс** (Examine solvent dewaxing. Part. 1. **Rautschka R., Poll H., Pass F.**), Petrol. Refiner, 1957, 36, № 3, 165—168 (англ.)

В лабор. условиях изучен процесс депарафинизации мин. масел смесью двух р-рителей, из которых один является осадителем, а другой р-рителем. Исследованы смеси: ацетон-толуол, бутанон-толуол, 1,2-дихлорэтан-толуол, бутанон-1,1-дихлорэтан, 1,2-дихлорэтан-1,1-дихлорэтан. Изучено влияние состава смеси р-рителей, кол-во их, т-ра, свойства масла. Наиболее эффективной оказалась смесь 1,2-дихлорэтан-1,1-дихлорэтан.

Г. Марголина

12532. **Разделение углеводородов методом экстрактивной кристаллизации.** **Малаховский** (Rozdział węglowodorów przez krystalizację ekstrakcyjną. **Małachowski Zenon**), Wiadom. naft., 1957, 3, № 1-2, 17—18 (польск.)

Полярная заметка о сущности метода экстрактивной кристаллизации для выделения или разделения парафиновых углеводородов, основанного на образовании с мочевиной кристаллич. аддуктов.

К. З.

12533. **Ингибиторы образования аддуктов мочевины в нефтяных фракциях.** **Ята** (鑛油の尿素處理にける妨害物の研究. 矢田直樹), 工業化學雜誌, Kогё кагаку дзасси. J. Chem. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 12, 1411—1415 (японск.)

Керосин (т. кип. 150—300°), легкое масло (т. кип. 250—340°), фракция тяжелого масла с т. кип. 120—230° при 3 *мм* рт. ст. (фракция А) и фракция тяжелого масла с т. кип. 250—340° при 3 *мм* рт. ст. (фракция Б) подвергались хроматографич. разделению. Р-р нефтепродукта в петр. эфире пропускали через колонну, заполненную силикагелем, до полного отсутствия нефтепродукта в выходящем петр. эфире. Затем колонну промывали петр. эфиром (полученный р-р содержит предельные и нафтены), бензолом (полученный р-р содержит ароматич. углеводороды, обладает слабой флуоресценцией) и этанолом (для растворения смолообразных в-в). Для определения ингибирующего действия (ИД) к 5 *мл* смеси *н*-цетана (I) и керосина, предварительно депарафинированного насыщением мочевиной (II), содержащей 10% I (по весу), добавляли 0,2 *г* ингибитора (И), 3 *г* кристаллич. мочевины и 0,1 *мл* активатора. После стояния смеси 1 час при 20° по кол-ву образовавшегося аддукта II можно судить о действии И. В качестве активатора применяли метанол, 25, 50 и 75%-ный р-ры метанола в воде, вода (в зависимости от действия И). По другой методике к 5 *мл* смеси I и циклогексана (содержание I 10%) добавляли 0,2 *г* И, 1 *мл* изопропилового спирта. Смесь наносили на предметное стекло, туда же вводили кристаллик II (длиной 1 *мм*, шириной 0,5 *мм*). О действии И судили по скорости появления и кол-ву мелких кристаллов аддукта II. Найдено, что в-ва, выделенные из петр. эфира и бензола, ИД не обладают. Выделенные из этанола (в случае керосина) коричнево-черные вязкие смолы обладают сильно выраженным ИД. При употреблении свежеперегнанного легкого масла, в-ва, выделенные из этанола, обладают слабым ИД. В случае фракций А и Б, в-ва, растворившиеся в этаноле, вовсе прекращают образование аддуктов II. Снятые ИК-спектры поглощения показывают, что, в отличие от бензольного, в спирт. экстракте присутствуют кислородсодержащие соединения. Установлено, что сернистые соединения не обладают ингибирующими свойствами, так как ИД нефтепродукта не связано с содержанием в нем S. Испытывавшиеся азотистые соединения (хинолин, индол, пиридин) и тиофен ИД не обладают. Выделенные из легкого масла обработкой 5%-ным р-ром NaOH нафтеновые к-ты (кислотное число 193,4, содержание S 0,13%) обладают резко выраженным ИД. Если растворенные в петр. эфире в-ва, выделенные из фракции А, подвергать окислению в токе O_2 при 120°, то ИД полученных проб растет с увеличением времени окисления. При увеличении времени окисления с 0 до 150 час. кислотное число полученных соединений возрастает от 0,009 до 3,294; продукт с кислотным числом 1,104 (время окисления 90 час.) полностью тормозит образование аддуктов II.

Ю. Ермаков

12534. Выделение ароматических углеводородов с помощью силикагеля. Амэмия, Курокава (シリカゲルによる芳香族炭化水素の分餾. 雨宮登三, 黒川廣三), 燃料協會誌, Нэнрё кёкайси, J. Fuel Soc. Japan, 1957, **36**, 358, 52—60 (японск.; рез. англ.)

Высокоактивный в отношении адсорбции ароматич. углеводородов препарат силикагеля получен при осаждении Na-силиката HCl-кислотой. Проведено успешное выделение ароматич. углеводородов из продуктов платформинга и отдельных нефтяных фракций по методу «Аросорб». Возможно также выделение S-соединений. А. Некрасов

12535. Отбензинивание попутных нефтяных газов методом непрерывной угольной абсорбции. Григорян Х. А., Горелик М. А., Алиев З. Э. Кулиев Ал. М., Пинскер Б. А., Халиф А. Л., Кельцев Н. В., Фукс-Рабинович Ю. И. В сб.: Вопр. исслед. нефтей и нефтепродуктов, разработки процессов переработки нефти и обслед. заводских установок. Вып. 1, Баку, 1957, 10—14

Исследован процесс непрерывной гиперсорбции на опытной установке АзНИИ НП для выделения газового бензина и жидких газов из попутного нефтяного газа. Адсорбент (активированный уголь) проходит непрерывно сверху вниз через гиперсорбер, состоящий из адсорбера (А), ректификатора (Р) и десорбера (Д). В А при противоточном контакте угля и газа извлекаются целевые продукты. Пройдя Р, уголь в Д отпаривается острым водяным паром. Пары углеводородов и водяной пар поднимаются в Р, где происходит хроматографич. разделение паров на фракции. Десорбированный уголь возвращается в А газлифтом при помощи компримированного циркулирующего, отбензиненного газа. Сырье содержит (об. %): CH_4 91; C_2H_6 5; C_3H_8 1,7; C_4H_{10} 1,15; высших 1,15. Активированный уголь АР-3, насыпной вес 0,6 *т/м*³. Адсорбцию вели при 2 *ата*; извлечение C_4H_{10} и высших 100%, C_3H_8 70—100%. Нагрузка на уголь 3 вес.%. Десорбция при 270—300° с полным извлечением поглощенных углеводородов, расход острого пара 1 *кг* на 1 *кг* продукта. Ректификация при 95°; содержание C_3H_8—C_4H_{10} в жидком газе до 97%, содержание C_4H_{10} в бензиновой фракции до 10%. При выделении C_2H_6 из этого же сырья получена этановая фракция 90% чистоты. Определены перепады давления в аппаратах, сопротивление газлифта в зависимости от конц-ии угля в газе. Расход угля 10 *кг* на 1 *т* продукта. С. Розеноер

12536. Обеспечение бесперебойного расширения производства. Рисен (How to grow without growing pains. Resen Lawrence), Oil and Gas J., 1955, **54**, № 27, 88—92 (англ.)

Описана газобензиновая и газоразделительная установка, расположенная в безводн. районе к юго-западу от Мидленда (Техас, США), строительство которой осуществлялось ступенями, по мере развития промыслов. Особенностью является широкое использование воздушного охлаждения, что сводит к минимуму расход технологич. воды, а также применение, вместо насосов высокого давления, устройств типа Вентури для циркуляции богатого поглотительного масла. Приведена принципиальная поточная схема, краткие данные по аппаратуре и контролю работы установки, а также о последовательных ступенях ее расширения. Т. Мухина

12537. Метан и сжиженный газ в качестве заменителей бензина. Дзанини (Metano e gas liquidi come sostituti della benzina. Zanini Ubaldo), Boll. ingegneri, 1957, **5**, № 4, 23—27 (итал.)

12538. Лучший способ удаления азота. Часть 1. Бернем (Which nitrogenremoval method is best? Part 1. Burnham J. G.), Oil and Gas J., 1957, **55**, № 27, 143 (англ.)

Приведены технико-экономич. данные проектов четырех з-дов для выделения азота из природного газа конденсацией при т-рах от —100° до +100° и фракционированием. С. Розеноер

12539. Изучение ацетиленовых саж (часть 3). Влияние вторичной обработки. Ямаути (アセチレンブラックの研究. 第3報. 二次的處理について. 山内源一), 炭素, Тансо, 1956, **5**, № 2, 11—15 (японск.; рез. англ.)

Изучено влияние на качество ацетиленовой сажи (АС) размола, нагревания и прессования. Опыты показали, что уменьшение размера частиц АС при обработке в шаровой мельнице не улучшает диспергирования ее в каучуке. Механич. обработка изменяет цепную структуру АС и вызывает образование укрупненных частиц. Нагревание АС показало, что существует определенная зависимость между состоянием окисленной поверхности и выделением летучих в-в; так до 600° возрастают как поверхность, рассчитанная по адсорбции йода, так и выделение летучих в-в; после 600° оба эти показателя уменьшаются. АС можно перевести в удобную форму сжатием на 70%; основные качества ее при этом не изменяются. Часть 2, РЖХим, 1957, 31935. М. Пасманик

12540. Горение метана. Джонс (Combustion of methane. Jones Elwyn), Nature, 1956, **178**, № 4542, 1112 (англ.)

Рассматриваются три вида р-ции CH_4 с O_2 в зависимости от состава исходной смеси: 1) р-ция медленного окисления с образованием CH_3OH, которая осуществляется преимущественно при соотношении $CH_4:O_2$ в исходной смеси 2 : 1; $CH_4 + (O + O) + CH_4 \rightarrow 2CH_3OH + 78$ *ккал*; 2) горение с детонацией легче всего происходит при составе исходной смеси $CH_4:O_2 = 1:1$; $CH_4 + O_2 \rightarrow (C + H_2 + H_2) + (O + O) \rightarrow CO + H_2 + H_2O + 77$ *ккал;* 3) воспламенение и полное сгорание CH_4 требует отношения $CH_4:O_2 = 1:2$. Последняя р-ция осуществляется в две ступени: $CH_4 + O_2 \rightarrow (CH_2 + H_2) + (O + O) \rightarrow CH_2O + H_2O + 78$ *ккал* и $CH_2O + O_2 \rightarrow (CO + H_2) + (O + O) \rightarrow CO_2 + H_2O + 135$ *ккал*. 2-я ступень р-ции протекает спонтанно с использованием энергии, освобождаемой в 1-й ступени. Таким образом энергия, выделяемая при детонации CH_4, меньше энергии, получающейся при быстром его горении. Поэтому интенсивность процесса детонации можно скорее объяснить скоростью протекания р-ции, зависящей от статистич. частоты столкновений частиц, нежели кол-вом энергии освобождающейся в результате р-ции. Это, возможно, и является причиной того, что максимум скорости горения при детонации имеет место при эквимолекулярном, а не стехиометрич. составе исходной смеси. Е. Мильникова

12541. Получение бензинов с октановым числом ⩾ 100 по процессу изо-плюс. Хейнеман, Уолсер, Шалл, Облад (Iso-Plus — ein neues Verfahren zur Herstellung von Benzinen mit OZ 100 oder höher. Heinemann H., Walser F. R., Schall J. W., Oblad A. G.), Erdöl und Kohle, 1955, **8**, № 9, 621—625 (нем.)

Изо-плюс представляет собой процесс, сочетающий каталитич. реформинг (гудриформинг) бензинов прямой гонки с последующим превращением парафиновых углеводородов (ПУ), содержащихся в реформированном бензине (РБ); это превращение осуществляется каталитич. или термич. путем. Каталитич. превращение ПУ проводится в двух вариантах. В первом из РБ, предварительно освобожденного от $C_4 - C_5$, экстрагируют ароматич. углеводороды (АУ), а остаток, содержащий 81% ПУ, подвергается гудриформингу на второй установке. Смешением РБ второй ступени с ароматич. концентратом, содержащим 91% АУ, а также с бутаном и пентаном, отобранными от РБ первой ступени, получают конечный бензин с октановым числом

(ОЧ) по исследовательскому методу 100 и упругостью паров 0,66 *атм* с выходом 82—90,6 об.% на исходное сырье. Если из РБ второй ступени извлечь АУ и ПУ вновь подвергнуть гудриформингу с получением 91% ароматич. концентрата, пентана и низкомолекулярных углеводородов, то можно получить конечный бензин с ОЧ смешения 108 и выходом 82,5 об.%. Во втором варианте экстракции подвергается фракция, содержащая C_8 и выше, полученный рафинат направляется вновь на гудриформинг в соотношении 6,8 : 10 к исходному сырью. Выход бензина с ОЧ 100 при этом составляет 79 об.%. Такой путь переработки выбран в связи с тем, что степень каталитич. ароматизации ПУ повышается с уменьшением содержания в них АУ. При термич. реформинге вторая стадия процесса проводится при 510—550° и 27—50 *ати*, причем в зависимости от состава РБ и желаемых свойств конечного бензина реформингу подвергаются либо фракция от C_6 и выше всего РБ, либо отдельные его фракции. Б. Энглин

12542. **О взрывоопасности бензина. Трамм** (Wann ist Benzin explosionsgefährlich? Tramm), Brandverhüt und Brandbekämpf, 1957, 7, № 1, 3 (нем.)

Популярно излагаются меры предосторожности при обращении с бензином. В. Щекин

12543. **Основы теории антидетонационного действия тетраэтилсвинца. Росс, Рифкин** (Fundamentals of antiknock. Theory of tetraethyllead action. Ross Alexander, Rifkin Ellis B.), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 9, Part 1, 1528—1532 (англ.)

Обсуждаются существующие теории, касающиеся механизма действия тетраэтилсвинца (ТЭС). Эксперим. проверке подверглись две теории, по первой из них кол. золи Fe, Pb и Ni, суспендированные в топливе, так же эффективны, как и органич. соединения этих металлов, по второй — действие ТЭС, как ингибитора р-ций окисления, сводится к действию Pb в парообразном состоянии. Установлено, что тонкая дисперсия Pb в топливе не подавляет детонацию, но что атомарно малые частицы Pb, полученные в вольтовой дуге, действительно проявляют антидетонационное действие. Наиболее важный вывод работы заключается в том, что неорганич. Pb в некоторых своих формах обладает антидетонац. свойствами, поэтому продукты разложения ТЭС также важны в механизме подавления детонации. Библ. 22 назв. З. Векслер

12544. **О каталитическом действии сплавов на медной основе на смолообразование в топливе типа Т. Бесполов И. Е., Кестнер О. Е., Плетнева О. В.,** Химия и технология топлива и масел, 1957, № 9, 66—70

Установлено, что бронза ВБ-24 оказывает каталитич. влияние на смолообразование в топливе типа Т, что препятствует широкому применению топлива, содержащего продукты термич. крекинга. Ускорению окисления топлива способствует Cu, содержащаяся в бронзе, действие которой усиливается присутствием до 0,9% Р. Каталитич. активность бронзы ВБ-24 значительно ослабляется при уменьшении содержания в ней Р до 0,2% и введении в состав ее Ni и Zn. В условиях лабор. испытаний при 60° бронза ВБ-24 с 2—3% Ni (бронза ВБ-24Н) по каталитич. влиянию практич. не отличается от бронзы БРАЖН10-4-4. Увеличение содержания Ni до 4% и введение 3—4% Zn в еще большей степени снижает ее каталитич. активность. Такая бронза (ВБ-24НЦ) практич. не отличается от бронзы БРАЖН10-4-4 при лабор. испытаниях (100° с кислородом). Применение для изготовления деталей топливной аппаратуры бронз ВБ-24Н и ВБ-24НЦ позволит применять топливо, содержащее продукты термич. крекинга, стабилизированные эффективными антиокислителями. И. Руденская

12545. **Реактивное топливо J.P.-4 и особенности его применения. Бильдерлинг** (Nécessité et servitudes d'emploi du «J. P.-4». Bilderling A.), Rev. pétrol., 1957, № 987, 17—20 (франц.)

Переход в авиации на реактивное топливо J.P.-4 (Т) с более широким фракционным составом, чем обычный авиационный керосин, вполне обоснован, учитывая ограниченность ресурсов последнего, особенно в военное время. Из свойств Т подчеркивается бо́льшая возможность образования взрывоопасных конц-ий его паров по сравнению с керосином и авиационным бензином как на земле, так и в полете, и необходимость принятия соответствующих мер предосторожности. Отмечается также большая упругость паров нового топлива, большая растворимость в нем воды и его меньшая смазывающая способность. Приводятся основные технич. характеристики Т. В. Щекин

12546. **Хранение и применение димазина. Роз** (Storage and handling of dimazine. Rose William B.), Jet Propuls., 1956, 26, № 10, Part 2, S30—S31 (англ.)

Описываются свойства, хранение, транспортировка, а также мероприятия по технике безопасности при применении асимметричного диметилгидразина (димазина) в качестве ракетного горючего. В. Щекин

12547. **Исследования по синтезу жидких топлив в Китае. Лоу Нань-чуань** (Recherches sur la synthèse des fuels liquides en Chine. Lou Nan-Ch'uan), Techn. et applic. pétrole, 1957, 12, № 135, 5067—5069 (франц.)

Исследования по синтезу жидких топлив на основе CO и H_2 развиваются в Китае с 1950 г. Излагаются результаты длительных опытов со стационарным железным $[Fe(NO_3)_2]$ катализатором, проведенных на опытной установке. Получен бензин, выкипающий при 40—175° с октановым числом 62 (с 1,3 *г* ТЭС на *кг* — 77). С ингибитором (0,005% NN'-*n*-ди-*втор*-бутилфенилендиамина) после 12 месяцев хранения незначительное смолообразование. Библ. 23 назв. А. Некрасов

12548. **Полупромышленные опыты по проведению синтеза Фишера — Тропша в жидкой среде. Кёльбель, Аккерман** (Großtechnische Versuche zur Fischer — Tropsch-Synthese im flüssigen Medium. Kölbel Herbert, Ackermann Paul), Chem.-Ingr-Techn., 1956, 28, № 6, 381—388 (нем.; рез. англ. франц.)

Приводятся описание и результаты полупромышленных опытов в Эссене (ФРГ) синтеза углеводородов из CO и H_2 с применением Fe-катализатора, суспендированного в жидких углеводородах. Опыты проводились в реакторе емк. 10 $м^3$ при производительности по исходному газу 2700 $м^3/час$, при т-ре 268° и давл. 12 *атм*; отношение CO : H_2 в исходном газе составляло 1,5; загрузка катализатора 880 *кг* Fe. При линейной скорости компримированного газа 9,5 *см/сек* расход CO + H_2 составлял 2300 $м^3/час$ или 230 $м^3/час$ на 1 $м^3$ реакционного объема и 2,6 $м^3/час$ на 1 *кг* Fe. Степень превращения CO составляла 91%. Выход углеводородов C_1^+ составил 178; C_6 + 166 $г/м^3$ прореагировавшей смеси CO + H_2. Выход О-соединений (выделены из воды) 3 $г/м^3$. Эффективность процесса в отношении продуктов C_3+ 930 $кг/м^3$ реакционного объема. Выход углеводородов в $г/м^3$ смеси CO + H_2 составил: $C_3 + C_4$ — 30; бензин (25—190°) 113; дизельное топливо (190—310°) 18; высших углеводов 5. Октановое число необработанного бензина 73. Сравнение способов синтеза на стационарном Co-катализаторе и в жидкой среде на Fe-катализаторе показало следующие преимущества последнего способа: малое образование CH_4 (соответственно 35 и 3,5 $г/м^3$); выход продуктов с единицы реакционного объема в 4—5 раз выше; значительно

меньшая (в 50—60 раз) потребность в охлаждающей поверхности реакционного объема; возможность переработки исходного синтез-газа с высоким содержанием CO. В. Кельцев

12549. О восстановлении при высоких температурах плавленых железных катализаторов синтеза углеводородов из окиси углерода и водорода. Башкиров А. Н., Каган Ю. Б., Крюков Ю. Б., Локтев С. М., Изв. АН СССР. Отд. техн. н., 1956, № 4, 106—114

Установлена возможность получения высокоактивных и стабильно работающих в синтезе углеводородов из CO и H_2 плавленых Fe-катализаторов после восстановления их H_2 при т-рах порядка 1000°. Это достигнуто совместным промотированием Fe_3O_4 окисью Al, ClO_2 и K_2CO_3. Оптимальная т-ра восстановления плавленых Fe-катализаторов зависит от состава катализатора. Катализаторы оптимального состава характеризуются следующими показателями синтеза: давл. 20—25 *ат*, т-ра блока 300—310°, объемная скорость 1500 час$^{-1}$, степень превращения CO ~ 85%, выход жидких углеводородов до 100 *г/м*^{3} при суммарных выходах 140—150 *г/м*^{3}. В. Щекин

12550. Образование метана на плавленых железных катализаторах синтеза жидкого топлива. Ван Шань-цзюнь, Фан Цзи-цзин (在合成石油用熔铁催化剂上甲烷生成的研究·王善鋆,方基敬), 燃料學報, Жаньляо сюэобао, Acta focalia sinica, 1956, 1, № 2, 93—107 (кит.; рез. англ.)

Изучено влияние разных факторов на образование метана (I) на плавленых Fe-катализаторах при синтезе жидкого топлива. Опыты показали, что т-ра, давление, крупность зерен катализатора, содержание в нем щелочи, степень азотирования и старения катализатора существенно влияли на образование I. В наибольшей степени влияло содержание щелочи и рабочее давление. При работе на синтез-газе с соотношением H_2/CO 1,20—1,30 увеличение содержания щелочи с 0,8 до 1,7 *г* K_2O на 100 *г* Fe при 250° снижало образование I с 7—9% до 5—6% при давл. 7 *ат* и до 3% при 15 *ат*. Слишком большое кол-во щелочи снижало активность катализатора. Увеличение объемной скорости в пределах 200—3000 *м*^{3}*/час* синтез-газа на 1 *м*^{3} объема катализатора при 250° и давл. 7 *ат* не оказывало заметного влияния на образование I. Повышение выхода I со временем может быть снижено добавкой щелочи. А. Зоннтаг

12551. Жидкие топлива из сланца и угля. Шредер (Liquid fuels from oil shale and coal. Schraeder W. C.), Oil and Gas J., 1957, 55, № 8, 120, 122, 124 (англ.)

Рассматриваются перспективы развития пром-сти жидких горючих на базе твердых топлив в связи с тем, что стоимость нефтяного топлива имеет тенденцию к росту, а стоимость жидких топлив, получаемых из сланца и угля, заметно снижается. Г. Марголина

12552. Получение жидкого топлива из угля.— (Winning oil from coal.—), Petroleum, 1957, 20, № 6, 217—219 (англ.)

С 1955 г. в Южной Африке (Коалбрук) работает з-д Южно-африканской компании «Sasol», перерабатывающий низкосортный уголь в жидкое топливо. Основные процессы переработки: газификация угля пропусканием смеси кислорода и пара при 24,5 *ати* через измельченный уголь. После очистки синтез-газ состоит главным образом из CO и H_2; каталитич. конверсия газа в бензин и другие жидкие продукты путем усовершенствованного варианта процесса Фишера-Тропша. Производительность з-да 11 млн. *м*^{3} в год бензина и 1,1 млн. *м*^{3} в год дизельного топлива. З-д производит также сжиженные газы, этанол, пропанол, бутанол, ацетон, метилэтилкетон, ароматич. р-рители, креозот, дорожные битумы, пек, сырые фенолы, сульфат аммония, парафин. С. Розеноер

12553. Идентификация некоторых соединений серы в бензине, полученном из смолы полукоксования угля шахты «Черно море». Димитров, Добревский (Идентифициране на някои серни съединения в бензина, получен от швелуване на въглища от мина «Черно море». Димитров Д., Добревски Ив.), Годишник хим.-технол. ин-т, 1955 (1956), 2, № 1, 145—150 (болг.; рез. русск., нем.)

Из фракций (выкипающих при 101—112 и 129—145°), полученных фракционной перегонкой бензина из смолы полукоксования угля шахты «Черно море», выделены два продукта, обогащенные соответственно 2-метилтиофеном и возможно 2,5-диметилтиофеном. Строение сернистых соединений устанавливалось на основании т-ры плавления их соединений с $HgCl_2$ и по результатам р-ции Лаубенхаймера и индофеноновой пробы, а также по $n^{20}D$. Б. Энглин

12554. Механическая очистка смол полукоксования бурого угля для низкотемпературного гидрирования. Гребер (Über die mechanische Aufarbeitung von Braunkohlenschwelteeren im Hinblick auf das TTH-Verfahren. Greber Wilhelm), Chem. Technik, 1955, 7, № 9, 530—535 (нем.)

Описываются механизм процесса фильтрации смолы и схема прибора для измерения скорости фильтрации. Приводятся скорости фильтрации при различном соотношении механич. примесей в сырье и в фильтрате. Выводится эмпирич. ур-ние скорости фильтрации, которое дает однако большие ошибки. Делается вывод, что скорость фильтрации не является критерием качества отфильтрованной смолы. И. Кикнадзе

12555. Получение жидких топлив из битуминозных сланцев. Русчев (Получаване на течни горива от битуминозни шисти. Русчев Д.), Природе (Бълг.) 1956, 5, № 6, 9—15 (болг.)

Обзорная статья по запасам, характеристикам и методам переработки (с получением жидких топлив) битуминозных сланцев, в частности, сланцев болгарских месторождений, запасы которых исчисляются в 80 млн. *т*. Отмечая, что при опытах полукоксования болгарских сланцев получено: в газогенераторах со швельшахтой до 5,1 и в туннельных печах до 6,62% смолы (что соответствует 68 и 94% от выходов, полученных в лаборатории) от веса сланца, автор приходит к выводу о целесообразности развития сланцеперерабатывающей пром-сти с целью обеспечения страны жидким топливом. Библ. 33 назв. К. З.

12556. Горение жидкого топлива. Санц, Миллан (La combustione di combustibili liquidi. Sanz Sigismondo, Millàn Gregorio), Ata, 1957, 10, № 2, 143—154 (итал.)

Обзор теоретич. и эксперим. исследований процесса сгорания топлива в двигателях. Библ. 35 назв. К. З.

12557. Новейшие дизели средней и высокой мощности и качество горючих и смазочных материалов. Цвикки (в подл. Звики М.) (Zwicky Max). В сб.: 4-й Междунар. нефт. конгресс. 7. М., Гостоптехиздат, 1957, 381—385

Обсуждение вопросов, возникших перед конструкторами двигателей и работниками нефтяной промышленности в связи с применением высоковязких сернистых дизельных топлив и повышением требований к маслам для судовых дизелей. Б. Энглин

12558. Трение и смазывание. Пилпел (Friction and lubrication. Pilpel N.), Research, 1957, 10, № 4, 138—144 (англ.)

Обзор успехов последних лет в области изучения механизма трения и смазывания трущихся поверхностей. Библ. 16 назв. Е. Покровская

12559. **Смазочные материалы с присадками. Шалушинский, Вамош** (Adalékolt kenőolajok. Salusinszky László, Vámos Endre), Műszaki élet, 1956, 11, № 19, 10—13 (венг.)

12560. **Моторные масла с моющими добавками и их диспергирующие свойства. Ларбр** (Les huiles détergentes et leurs propriétés dispersives. Larbre J.), Rev. Inst. franç. pétrole, 1956, **11**, № 10, 1298—1312 (франц.; рез. англ.)

Обзор в области масел с моющими добавками. Рассмотрены свойства масел и результаты исследования наиболее важного для работы дизелей качества масел — их диспергирующей способности как в применяемых, так и разработанных за последнее время образцах масел. Указывается на преобладающее влияние т-ры на диспергирование различных загрязнений, появляющихся в масле в процессе работы в двигателе, в особенности отложений, образующихся при окислении и сгорании. Р. Ошер

12561. **Окисление смазочных масел. Бонаугури, Джусти, Ячини, Россетти** (Sull'ossidazione degli olii lubrificanti. Bonauguri E., Giusti G., Jacini G., Rossetti D.), Olii miner., grassi e saponi, colori e vernici, 1956, **33**, № 5, 119—137 (итал.)

Определение физ. и хим. свойств (кинематич. вязкость, кислотность, омыляемость, коррозионная активность) и их изменение в процессе окисления для 13 образцов, главным образом цилиндровых масел различного происхождения в интервале т-р 110—170°, при длительности опытов для 336 час. с отбором проб на анализ через каждые 24—72 часа. Сделан вывод, что для каждого масла существует оптимальная т-ра, способствующая наиболее легкому окислению, и поведение масла при окислении зависит от его мол. веса и содержания нафтенов. Для характеристики масел предложено пользоваться переменной, представляющей собой произведение этих двух величин. В. Щ.

12562. **Влияние химического и фракционного состава масел на их вязкостно-температурные свойства. Крейн С. Э., Боровая М. С.**, Химия и технол. топлива и масел, 1957, № 9, 11—20

Исследованы автоловые дистилляты ряда бакинских нефтей, масла селективной и сернокислотной очистки, полученные из этих дистиллятов, образцы товарных и опытных партий автотракторных масел, а также вязкостно-температурные свойства различных групп углеводородов (У), выделенных из 50-градусных фракций дистиллятов и масел. Зависимость вязкости от т-ры измеряли в капиллярном вискозиметре в интервале от −20 до +100° (при отрицательных т-рах — вискозиметром Пинкевича для низких т-р). Показано, что вязкостные свойства дистиллятов определяются главным образом кол-вом и цикличностью содержащихся ароматич. У и асфальтово-смолистых в-в. Цикланоалкановые фракции (ЦАФ) имеют лучшие вязкостно-температурные характеристики. Удаление алканов из этих фракций ведет обычно к возрастанию вязкости и снижению индекса вязкости. В случае содержания большого кол-ва алканов в суммарных ЦАФ удаление их улучшает низкотемпературные свойства за счет уменьшения возможности структурообразования. Вязкость суммарных ЦАФ в абсолютном значении во всех случаях ниже вязкости суммарных ароматич. фракций. Фракции моноциклич. ароматич. У с длинными боковыми цепями близки по вязкостно-температурным свойствам к ЦАФ. Чем больше атомов приходится на цепи и чем меньше величины отношения колец к цепям, тем лучше вязкостно-температурные свойства ароматич. фракций. При возрастании числа ароматич. циклов в средней молекуле вязкость У значительно увеличивается. Наиболее резкий подъем вязкости ароматич. У и наиболее крутая температурная кривая вязкости наблюдается при переходе от бициклич. к трициклич. ароматич. У. И. Руденская

12563. **Распределение твердых углеводородов в масляных фракциях нефти. Черножуков Н. И., Казакова Л. П.**, Химия и технол. топлива и масел, 1957, № 1, 27—36

Последовательным применением процессов хроматографич. разделения на силикагеле, депарафинизации в смеси, ацетон — бензол — толуол, обработки мочевиной, разделения на активированном угле выделены твердые углеводороды из дистиллятов, выкипающих в пределах 300—400° и 400—500°, и деасфальтированного концентрата, выкипающего > 500°, туймазинской девонской нефти. Установлено, что твердые углеводороды дистиллята 300—400° состоят в основном из нормальных парафиновых (ПУ) и моноциклич. нафтеновых углеводородов (НУ) с боковыми цепями нормального строения при некотором преобладании первых. Твердые ароматич. углеводороды (АУ) содержатся в незначительном кол-ве. В дистилляте 400—500° содержание твердых НУ и АУ возрастает, а твердых ПУ падает; в составе твердых углеводородов обнаружены изопарафины и циклич. углеводороды с боковыми цепями изостроения. НУ и АУ состоят в основном из двух колец с примесью трициклических. В концентрате основную массу твердых углеводородов составляют би- и трициклич. НУ с прямыми и разветвленными цепями. Содержание твердых АУ с одним, двумя и тремя кольцами в молекуле и с длинными боковыми цепями нормального и изостроения возрастает (в сравнении с дистиллятами). Нормальные ПУ содержатся в небольшом кол-ве, а изосоединения отсутствуют. Изучение кристаллич. структуры твердых углеводородов показало, что все три ряда углеводородов имеют специфич. структуру. Совместная кристаллизация ПУ и НУ в соотношении 1 : 1 приводит к образованию структуры, близкой к ПУ. Повышение содержания НУ в смеси дает структуру кристаллов, типичную для НУ. Примесь АУ приводит к образованию кристаллов, типичных для церезинов. Б. Энглин

12564. **Применение метода радиоактивных индикаторов (меченых атомов) к исследованию противоизносных свойств смазочных масел. Заславский Ю. С., Шор Г. И., Кириллов И. Г., Лебедева Ф. Б., Евстигнеев Е. В., Злобин О. А.**, Тр. Всес. н.-и. ин-та по переработке нефти и газа и получению искусств. жидк. топлива, 1957, вып. 6, 58—84

Разработан метод определения противоизносных свойств масел (М) при помощи радиоактивных индикаторов на одноцилиндровом карбюраторном двигателе Л-3/2 за 2—4 часа его работы. Верхнее поршневое кольцо активируют облучением нейтронами или заполнением проточенной канавки Zn^{65}. Радиоактивность М определяют периодически в отобранных пробах М или непрерывно при помощи самопишущего устройства. По величинам радиоактивности М и эталона, приготовленного растворением навески облученного кольца в царской водке и разведением р-ра водой, определяется кол-во изношенного материала кольца. Исследован износ с применением АС-5 (ГОСТ 5239-51) и СУ (1707-51). Износ на АС-5 в 1,5—2 раза выше, чем на СУ. Добавка 3% присадки накс к обоим М понижала износ в 1,5—2 раза. При повышении содержания S в топливе с 0,084 до 0,598% износ на АС-5 увеличился на 33%. А. Равикович

12565. **Применение метода «масляного пятна» для наблюдения за смазкой двигателя. Куртель, Шиллинг** (Utilisation de la méthode «a la tache d'huile» pour la surveillance du graissage des moteurs. Courtel R., Schilling A.), Rev. Inst. franç. pétrole, 1956, **11**, № 10, 1269—1297 (франц.; рез. англ.)

По густоте окраски и внешнему виду пятна, расплывшегося на фильтровальной бумаге от нанесенной капли масла, приближенно судят о моющих свойствах масла и о накоплении в нем углистых частиц. Простота метода позволяет широко использовать его для контроля изменения качества (порчи) масла при работе двигателя, на основании чего можно судить и о ряде моментов этой работы. Многочисленные фотографии иллюстрируют примеры применения метода для изучения работы двигателя в стендовых и эксплуатационных условиях и поведения масел без присадок и с присадками. А. Равикович

12566. Об изменении состава моторных масел в процессе их применения. Виноградов Г. В., Семечкин Л. Я., Павловская Н. Т., Ж. прикл. химии, 1957, **30**, № 4, 657—660

Моторными испытаниями масел МС-14 из отборных эмбенских нефтей и СУ из балаханской масляной нефти, проведенными на различных двигателях, при продолжительности испытания 50—60 час. без дополнительной заправки, показано, что групповой хим. состав масел при этом практически не меняется. А. Некрасов

12567. Новые силиконовые смазочные материалы. Морель (Les nouveaux lubrifiants silicones. Morel P.-H.), Ingrs. et techniciens, 1957, № 97, 67, 69, 71, 73, 75 (франц.)

Обзор свойств и методов испытания новых силиконовых смазочных материалов: масла «K» и консистентной смазки «L», обладающих прекрасными смазочными свойствами при очень низких (ниже —70°) и очень высоких (до +230°) т-рах. Перечислены типы механизмов, для смазывания которых рекомендуются указанные материалы. Библ. 14 назв. Е. С. Покровская

12568. Смазочные материалы для компрессоров. Колдуэлл (Lubricants for compressors. Caldwell James H.), Petrol. Engr, 1957, **29**, № 3, D40, D42, D44, D46—D48, D51, D54 (англ.)

Дан общий обзор свойств смазочных масел и определения их поведения в эксплуатации, которыми руководствуются при выборе масел для смазывания различных узлов. Для смазывания компрессоров для природных газов рекомендуется очищенное р-рителями высококачеств. масло SAE-40 с добавлением ингибиторов коррозии и окисления. Для работы с жирным газом минер. масло должно быть компаундировано с нерастворимым в бензине растительным маслом или нейтр. животным жиром. Е. Покровская

12569. Смазочные материалы для холодильников. Пристон (Lubricants for refrigerators. Priston H. E.), World Refrig., 1955, 6, № 10, 543—546, 572 (англ.)

12570. Консистентные смазки. Паук (Was sind Schmierfette? Pauk W. F.), Schweiz. Mech.-Z., 1957, **28**, № 16, 259—262 (нем.)

Популярная статья о составе, способах получения и применения консистентных смазок. Б. Энглин

12571. Определение красителей, добавленных к нефтепродуктам. Мариани, Чиферри (Sulla ricerca di coloranti aggiunti ai prodotti petroliferi soggetti a parziale esenzione fiscale. Mariani E., Ciferri A.), Riv. catasto e serv. tecn. erariali, 1955, **10**, № 5-6, 377—382 (итал.)

Описывается быстрый спектрофотометрич. метод определения малых кол-в (до $5 \cdot 10^{-5}$%) красителей в нефтепродуктах. В. Щекин

12572. Методы исследования сажи.— (Methods of testing carbon black.—), ASTM bull., 1956, № 215, 51—58 (англ.)

Описаны методы исследования сажи, разработанные комитетом сажевой пром-сти и подлежащие рассмотрению в Американском обществе испытания материалов. О. Кальницкий

12573. Исследование дизельных топлив с помощью микроскопии. Роу, Николайсен (Microscopy in the examination of diesel fuels. Rowe F. G., Micolaysen H. F. SAE Annual Meet., Preprints, 1957, № 41, 7 pp., ill.) (англ.)

Описывается применение обычного, поляризационного, фазоконтрастного и электронного микроскопов для определения содержания механич. примесей и стабильности дизельных топлив. Приводятся отдельные примеры и методич. указания по работе. В. Щекин

12574. Измерение и регулирование вязкости тяжелых топлив для двигателей дизеля, котлов и печей. Зюсс (Messung und Regelung der Viskosität von Schwerölen für Dieselmaschinen, Kessel und Öfen. Süss R.), Hansa, 1957, **94**, № 20—21, 1048—1052 (нем.)

Схемы и описания вискозиметра MAN для определения и аппарат Askania для определения и регулирования вязкости тяжелых топлив, предназначенных для двигателей дизеля, котлов и печей. Б. Энглин

12575. О выделении нерастворимого в фреонах парафина из смесей минеральное масло-фреон 22. Лёфлер (Zur Frage der Ausscheidung von «Frigen-Unlöslichem (Paraffin)» aus Mineralöl-Frigen 22-Gemischen. Löffler H. J.), Kältetechnik, 1957, 9, № 4, 103—105 (нем.; рез. англ., франц.)

Для испытания смеси минер. масло-фреон 22 на содержание нерастворимого в фреоне парафина предлагается метод определения кол-ва парафина, выпадающего при охлаждении смеси. Не являясь идеальным, предлагаемый метод испытания, однако, значительно удобнее метода DIN 51590, применяемого в настоящее время. Г. Марголин

12576. Двигатель CLR для испытания масел. Эйнсли В. Г., Кливленд А. Е., Мак-Лауд М. К. (в подл. МакЛеод М. К.) (Ainsley W. G., Kleveland A. E., Mc'Leod U. K.). В сб.: 4-й Междунар. нефт. конгресс. 7. М., Гостоптехиздат, 1957, 294—300

Описаны организация и проведенные работы по созданию стандартного двигателя для испытания масел и дана краткая характеристика двигателя, применяемого для этой цели. Б. Энглин

12577 К. Обработка нефти на промыслах. Базлов М. Н., Цыганок П. И. М., Гостоптехиздат, 1957, 92 стр., илл., 2 р. 40 к.

12578 Д. Исследование газификации топочного мазута и торфяной смолы для получения бытового газа. Вдовиченко В. Т., Автореф. дисс. канд. техн. н., Ин-т нефти АН СССР, М., 1957

12579 П. Процесс разрушения нефтяных эмульсий. Де Гроте (Process for breaking petroleum emulsions. De Groote Melvin D.) [Petrolite Corp.] Пат. США 2743243, 24.04.56

Для разрушения эмульсий типа вода в масле их подвергают действию диэмульгатора, состоящего из синтетич. гидрофильных продуктов — кислых эфиров, полученных этерификацией оксиалкилированного фенолальдегидного конденсата смолы (А) с многоосновной к-той (Б). А получают конденсацией продуктов В, Г и Д. В — фенолальдегидная смола низших стадий конденсации, способная реагировать с окисями алкиленов, плавкая, растворимая в несодержащих кислорода органич. р-рителях, нерастворимая в воде и имеющая средний мол. вес, соответствующий содержанию 3—6 фенольных ядер в 1 молекуле. Смола должна содержать 2 функциональные группы, способные реагировать, давая метилольные группы. Эту

смолу получают при р-ции альдегида не выше чем C_6, способного реагировать с фенолом (в отсутствие фенолов с тремя функциональными группами), имеющими ф-лу C_6H_4OHR, где R — алифатич. радикал C_4—C_{24}, замещ. в положении 2, 4, 6. Г — полиамин, не содержащий OH-групп и имеющий $\geqslant 1$ вторичной аминогруппы и $\leqslant 32$ атомов С в любом радикале, присоединенном к любому N-атому аминогруппы. Полиамин не содержит первичных аминорадикалов или замещ. имидазолиновых радикалов, или замещ. тетрагидропиримидиновых радикалов. Д — формальдегид. Конденсация проводится при т-ре, достаточной для удаления воды, но ниже т-ры пиролитич. размещения реагирующих в-в ($< 150°$). Продукты конденсации должны быть термостойкими и способными реагировать с окисями алкиленов. Соотношение реагентов В : Г : Д = 1 : 2 : 2. Конденсация проводится в присутствии р-рителя. Для следующей стадии конденсации применяют α-β-алкиленоксиды не выше C_4, а именно окиси этилена, пропилена, бутилена, глицидный и метилглицидный спирты. Может применяться смесь этиленоксида с пропиленоксидом. Продукт, полученный при конденсации с окисями алкиленов (до этерификации), применяют в форме безводн. основания, свободного основания или соли оксиуксусной к-ты в равном по весу кол-ве ксилола, причем его гидрофильные свойства достаточны для получения эмульсии при энергичном смешении р-ра с 1—3 объемами воды. Б — двуосновная к-та не выше C_8. При этерификации отношение Б : А составляет 1 моль в Б на каждую гидроксильную группу в А. При конденсации получают значительное кол-во продукта, в котором каждые из трех реагирующих в-в составляют часть молекулы с метиленовым мостиком (образованным из формальдегида), связанным с N-атомом аминогруппы.

С. Розеноер

12580 П. Аппарат для перегонки нефти, содержащей воду. Иимурэ (揮發油及び水分を共有する鑛油類の蒸溜方法．飯牟禮渚). Японск. пат. 5091, 14.08.54

Аппарат состоит из двух соединенных трубами камер: нагревания и перегонки; сырье заливается до определенного уровня, после чего осуществляют процесс.

Э. Т.

12581 П. Способ получения низкокипящих углеводородов каталитическим расщеплением высококипящих углеводородов. Пир, Фре, Фюнер (Verfahren zur Herstellung niedrigsiedender Kohlenwasserstoffe aus höhersiedenden Kohlenwasserstoffen durch katalytische Spaltung. Pier Mathias, Free Gerhard, Füner Wilhelm von) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 929186, 20.06.55

Катализатор (К) для расщепления содержит $\geqslant 50\%$ соединений металлов группы Fe и 1—20% (предпочтительно 1—15%) F. Приготовление К: 5560 *г* $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ осаждают 20%-ным водн. NH_3 при 90—95° и pH 8,2—8,5; 7400 *г* $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ окисляют при 60—70° конц. HNO_3 и также осаждают р-ром NH_3. Промытые осадки гидроокиси Al и Fe еще влажными перемешивают в мельнице, пасту высушивают при 100° и нагревают 6 час. при 400°. После охлаждения массу измельчают до зерен 4—6 *мм*, пропитывают их 10%-ной HF-к-той и нагревают 8 час. при 400°. Готовый К содержит (в вес.%): Fe_2O_3 66, Al_2O_3 28, F 6. Полученный К загружают в реактор, нагревают без предварительного восстановления до 400° и пропускают на 1 *л* К в час 0,5 *л* парафинистого среднего масла (уд. в. 0,833; начало кипения 205°, до 350° отгоняется 85%) и 500 *л* H_2 под давл. 50 *ат*. Выход жидкого продукта 97 объемн. %, содержание в нем бензина с концом кипения 200° и октановым числом 73 ∼ 48%. К сохранил активность в течение 200 час. при постепенном подъеме т-ры до 480°. Активность К была восстановлена регенерацией кислородсодержащим газом.

В. Кельцев

12582 П. Каталитическая конверсия углеводородов с регулированием давления в зонах конверсии и регенерации. Уоррик (Catalytic conversion of hydrocarbonse with pressure regulation in the conversion and regeneration zones. Warrick Halsted R.) [The Texas Co.]. Пат. США 2738310, 13.03.56

При каталитич. конверсии углеводородов (У), в частности при гидроформинге, в реакторе (Р) У контактируют с псевдоожиженным слоем твердого катализатора (К), причем плотность слоя уменьшается по высоте Р. Пары продуктов выводят сверху Р, а отработанный К по вертикальному катализаторопроводу — снизу. Отработанный К потоком O_2-содержащего газа вводится в регенератор, причем регенерация осуществляется в псевдоожиженном слое. Газы регенерации выводят вместе с регенированным К из верхней зоны регенератора, К в сепараторе выделяется из газового потока и по катализаторопроводу возвращается в нижнюю часть Р. Часть газов регенерации из сепаратора отводят по трубопроводу, связанному непосредственно с верхней частью Р. На этом трубопроводе установлен регулятор скорости отбора газа регенерации, обеспечивающий вывод из системы 85—95% всего газа регенерации; остальные 5—15% поступают в Р. Таким образом, несмотря на то, что регенератор и Р работают практически при равном давлении, не происходит потери паров продукта с газом регенерации, а некоторое попадание газа регенерации в продукт не ухудшает условий его выделения. Н. Кельцев

12583 П. Способ и аппаратура для циркуляции псевдоожиженных твердых частиц (Process and apparatus for the circulation of fluidized solids) [Naamlooze Vennootschap de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Англ. пат. 736485, 7.09.55

Псевдоожиженный измельченный катализатор (К) циркулирует в процессе каталитич. крекинга между 2 параллельно расположенными аппаратами — реактором (Р) и регенератором (РГ) по двум спец. катализаторопроводам, расположенными по параболе с вершиной, находящейся ниже и между Р и РГ. Скорость циркуляции К регулируется задвижками. В катализаторопровод сверху вниз вводится газовый поток: в одной точке — нефтяные пары, в другой — воздух. Вертикальными перегородками в аппаратах выделены зоны отдувки, которая производится газом. Уровень псевдоожиженного слоя твердых частиц в зонах отдувки ниже, чем в основной части аппаратов. Наверху аппаратов установлены циклонные сепараторы, соединенные вертикальными катализаторопроводами с зонами отдувки. Приводится технологич. схема.

Н. Кельцев

12584 П. Гидроформинг в псевдоожиженном слое с рециркуляцией катализатора. Конн (Fluid hydroforming with catalyst recycle. Conn Arthur L.) [Standard Oil Co.]. Пат. США 2741581, 10.04.56

Процесс эндотермич. конверсии углеводородного сырья, соответствующего по выкипаемости лигроину, в присутствии H_2 в псевдоожиженном слое твердого катализатора (К) при повышенном давлении (7—35 *ати*) проводят в удлиненной зоне р-ции (ЗР), имеющей такое отношение высоты к сечению, чтобы ее верхняя часть подвергалась охлаждению вследствие эндотермич. природы процесса в большей степени, чем нижняя (высота аппарата не менее, чем в 5 раз больше диаметра). Тепло в процессе подводится в нижней части зоны с потоком H_2, нагретого выше 538°. Плотный псевдоожиженный слой К выводится со среднего уровня ЗР, суспендируется в горячем бескислородном газе (топочном, H_2 или их сме-

сях), имеющем т-ру выше т-ры К, при помощи этого газа транспортируется до уровня, расположенного выше реактора (и при транспорте нагревается), сепарируется из газа, после чего нагретым вводится в верхнюю часть ЗР. Лигроиновые пары, нагретые до 455—510°, вводятся на некотором расстоянии от низа реактора. Часть К непрерывно отводится в отпарную и в регенерационную зоны (регенерация производится O_2-содержащим газом), после чего возвращается вниз ЗР. Н. Кельпев

12585 П. Усовершенствование процесса гидроформинга. Хеммингер (Perfectionnemets relatifs à l'hydroformation. Hemminger Charles E.) [Standard Oil Development Co.]. Франц. пат. 1109475, 30.01.56

Непрерывный процесс гидроформинга тяжелых бензинов проводят в зоне гидроформинга (ЗГ), содержащей катализатор — окись молибдена или металл группы Pt на Al_2O_3, в кипящем слое, расположенном в виде 2 слоев, разделенных, но непрерывно сообщающихся друг с другом, причем в нижнем слое поддерживается более высокая т-ра. Предварительно нагретое сырье загружают в ЗГ вместе с H_2-содержащим газом (большую часть которого вводят в верхний слой катализатора) и фракцией C_5 природных газов, и обеспечивают контакт загрузки со слоями катализатора в условиях т-ры и давления гидроформинга и в течение периода времени, достаточного для получения желаемого эффекта. Продукт, выведенный из реактора, разгоняют, фракцию *н*-парафиновых углеводородов C_5 и фракцию 107—149° возвращают в ЗГ. Конечный продукт имеет улучшенное октановое число и пределы кипения. Катализатор регенерируют в зоне регенерации газом, содержащим O_2, и возвращают в процесс. Е. Покровская

12586 П. Процесс термической переработки и разделения. Олберг, Бруэр (Thermal treatment and separation process. Olberg Ralph C., Brewer Charles P.), [Shell Development Co.]. Пат. США 2748061, 29.05.56

Сырье — остаток прямой гонки или другого процесса, содержащее $\leqslant 60\%$ вес. дистиллятов с мол. весом $\leqslant 500$, и остальное кол-во дистиллятов с большим мол. весом и неперегоняющийся остаток в первой ступени подвергают термич. обработке в мягких условиях: т-ра 425—475°, в течение 0,5—6 мин., давление, близкое к атмосферному. При этом из тяжелых компонентов сырья образуются фракции легкого газойля. Продукты р-ции разделяют перегонкой на два продукта: 1) газ, бензин и легкий газойль; 2) тяжелый газойль и остаточный продукт со значительным содержанием тяжелых, не испаряющихся компонентов. Остаток первой ступени нагревают до 440—470°, при давл. 7—20 *ати* в течение 5—10 мин., в жидкой фазе. Продукты р-ции фракционируют при избыточном давлении < 100 *мм* рт. ст., получая легкий газойль, тяжелый газойль и высокомолекулярный остаток (используемый как компонент котельного топлива). Тяжелый газойль возвращают на вторую ступень. Фракцию легкого газойля второй ступени смешивают с головным продуктом первой ступени. Общий выход фракции с мол. весом $\leqslant 400$ составляет 80—85% от исходного сырья. С. Розеноер

12587 П. Устройство для конверсии углеводородов. Бэрер (Means for converting hydrocarbons. Bearer Louis C.) [Phillips Petroleum Co.] Пат. США 2752231, 26.06.56

Усовершенствована теплообменная камера с шариковым теплоносителем, имеющая закрытый вертикальный корпус. По меньшей мере один трубопровод (Т) для ввода шариков (или окатанных частиц) проходит вниз через закрытый верхний конец корпуса (К) по его оси, а $\geqslant 1$ Т для газового потока выходит из закрытого верхнего конца К и $\geqslant 1$ Т для вывода шариков выходит вниз из закрытого нижнего конца К по его оси. Первая группа чувствительных элементов (ЧЭ) для регулировки газа (РГ) расположена в верхней части К, по периферии камеры, образуемой К. Вторая группа ЧЭ расположена в верхней части К между осью и периферией камеры. Каждый ЧЭ второй группы образует пару с ЧЭ первой группы. Элементы каждой пары находятся на различных уровнях один относительно другого. Дифференциальное регулирующее устройство связано с каждой парой первой и второй группы ЧЭ. Не менее одного устройства для постоянного впуска сырья расположено внутри и по периферии нижней части К, а проходящий через К первый Т для ввода сырья связан с ним. Группа вторичных сырьевых впускных отверстий расположена внутри нижней части К по окружности между первым устройством для впуска сырья и осью К и каждое из этих впускных отверстий расположено под парой ЧЭ. Входящие в К вторичные Т для ввода сырья связаны каждый со своим вторичным впускным отверстием. Клапан для регулировки потока, на каждом вторичном Т для ввода сырья, связан с дифференциальным регулятором, который в свою очередь связан с парой ЧЭ, находящихся в вертикальной части над вторичным устройством для впуска сырья. Это впускное устройство соединено с соответствующим клапаном для регулировки потока. Первые и вторые ЧЭ могут быть гравитометрами или устройствами для измерения т-ры или скорости газа. В аппарате с шариковым теплоносителем для переработки углеводородов масса шариков подогревается в нагревательной камере (НК) до 648—1684°, под действием собственного веса поступает из нижней части НК в верхнюю часть реакционной камеры (РК) и двигается вниз, а сырье вводится в РК в газообразном виде. Регулировка параметров выходящего газа производится как в описанной выше теплообменной камере. Предусмотрено устройство для подъема шариков из нижней части РК в верхнюю часть НК. М. Павловский

12588 П. Упрощенный процесс нефтепереработки. Рапп (Simplified oil refinery. Rupp Walter H.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2733191, 31.01.56

Патентуется объединенный процесс произ-ва крекированных и некрекированных продуктов из нефти. В верхнюю часть фракционирующей колонны (К) вводится нефть, где она противоточно контактируется с поднимающимися парами крекированных и некрекированных продуктов. Из верхней части К выводится поток (П) некрекированной нефти, содержащий адсорбированные при контактировании погоны. П нагревается и вновь вводится в нижнюю часть К, где из него выделяются пары крекированных и некрекированных продуктов, поднимающиеся по К. Из нижней части К, но выше ввода П, выводится фракция тяжелого газойля (ТГ), состоящая в большей части из некрекированных продуктов. ТГ подвергается крекингу в присутствии псевдоожиженного катализатора (КА); полученные продукты крекинга (ПК) вместе с небольшим кол-вом увлеченного КА, вводятся в среднюю часть К, выше вывода ТГ, где они разделяются на пары и остаток (О), содержащий увлеченный КА. О выводится из средней части К, но ниже ввода ПК, и разделяется на верхний слой отстоенного крекинг-остатка и нижний слой суспензии КА в остатке, которая смешивается с ТГ перед крекированием последнего. С верха К выводится неадсорбировавшийся газ, с низа — остаточное топливо, которое смешивается с отстоенным крекинг-остатком для приготовления

котельного топлива. Разные погоны могут выводиться из соответствующих мест К. А. Равикович

12589 П. Способ и оборудование для газификации жидких топлив. **Эрте, Эрте** (Method and equipment for the gasification of liquid fuels. Heurtey L. M. C., Heurtey P. O. A.). Англ. пат. 733696, 20.07.55

Способ газификации жидкого топлива (ЖТ) газифицирующим агентом, содержащим свободный O_2, отличающийся тем, что ЖТ наносится на инертный гранулированный носитель (ИН) и газифицируется обычным способом как твердое топливо: ИН при этом непрерывно циркулирует через газогенератор (Г) и зону пропитки ЖТ, которая может находиться как вне, так и внутри Г. По 1-му варианту ИН, пропитанный ЖТ, поступает через бункер в Г, выгружается через его колосниковую решетку, проходит камеру, заполненную ЖТ, и из нее элеватором подается снова в бункер; дутье вводится через колосниковую решетку. По 2-му варианту слой ИН в Г приводится в движение полым конич. шнеком, а ЖТ распыливается на ИН через горелки, в которые оно подается в избыточном кол-ве с воздухом, благодаря чему топливо подогревается перед поступлением в Г. Процесс может быть разделен на периоды продувки и газификации, и газы от каждого периода могут отбираться отдельно. Приводятся схемы газификации и очистки полученного газа. В. Кельцев

12590 П. Крекинг нефтяных остатков с применением инертного теплоносителя и катализатора. **Николсон, Суитсер** (Cracking of reduced crude with the use of inert and catalyst particles. Nicholson Edward W. S., Sweetser Summer B.) [Esso Research and Engng Co.]. Пат. США 2742403, 17.04.56

В процессе конверсии тяжелых нефтяных остатков сырье, нагретое до 149—371°, контактируется в транспортной линии с инертным материалом-теплоносителем (ТН), имеющим т-ру 566—816°, при этом происходит испарение сырья и отложение на инертном ТН золообразующих и отравляющих катализатор (КА) соединений, содержащихся в сырье. После контакта сырья и ТН в течение 0,1—5 сек. добавляется КА. Размеры частиц КА меньше 80 μ, ТН 100—500 μ. Разница в размерах обеспечивает разделение этих материалов отвеиванием. Суспензия нефтяных паров, КА и ТН поступает в зону коксования, расположенную в нижней части реактора (Р), где создается псевдоожиженный слой ТН, содержащего 1—20% частиц КА, и поддерживается т-ра 427—649°. Частицы КА, как более легкие, отвеиваются из зоны коксования нефтяными парами. Смесь паров и КА через распределительную решетку, разделяющую Р на 2 зоны, поступает в верхнюю часть Р, где происходит крекинг нефтяных паров в псевдоожиженном слое КА, содержащего 1—5% частиц инертного ТН. Пары продуктов р-ции выводятся сверху Р. Условия в зоне коксования: скорость паров 0,6—3 *м/сек*, плотность псевдоожиженного слоя 324—810 *кг/м³*, продолжительность контакта 1—10 сек.; в зоне крекинга соответственно 0,15—0,9 *м/сек*, 162—648 *кг/м³*, 3—15 сек. Отработанный КА, содержащий 0,5—6% кокса, регенерируется в псевдоожиженном слое при 510—677°. Инертный ТН, выведенный из зоны коксования, нагревается в псевдоожиженном слое при 566—816°. Выжиг кокса, отложившегося на КА и на ТН, производится при подаче O_2-содержащего газа. Варианты процесса. 1) В транспортной линии сырье контактирует только с инертным ТН. Регенерированный КА транспортируется в крекинг-зону по самостоятельной линии инертным газом, паром или углеводородным газом. ТН и КА циркулируют в системе, не смешиваясь; 2) в качестве инертного ТН служит кокс; 3) в регенераторе зона нагрева ТН расположена над зоной регенерации КА. Инертный ТА из зоны коксования поступает в зону нагрева, пройдя предварительный нагрев в зоне регенерации через теплопередающую поверхность. С. Розеноер

12591 П. Крекинг тяжелых углеводородных остатков (Cracking of heavy hydrocarbon residues) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 724117, 16.02.55

Тяжелые нефтяные остатки (мазут, пек или битумы) превращаются в моторные топлива при контактировании сырья с плотным псевдоожиженным слоем горячих инертных частиц (напр., коксовые частицы, песок, пемза, отработанные глины, силикагель) при таких условиях, что пары образуются одновременно с отложением кокса и золы на частицах. Образующиеся пары быстро смешиваются с большим кол-вом горячих частиц катализатора крекинга, смесь проходит по трубе (транспортная линия реактора), которая имеет отношение длины к диаметру $\geqslant 12$. Продолжительность пребывания паров в реакторе невелика (< 30 сек.), но достаточна для того, чтобы превратить высококипящие компоненты в бензин. Тепло, выделяющееся при регенерации катализатора, служит для нагревания инертных частиц. Подходящими катализаторами являются активированные глины, активированная Al_2O_3 и синтетич. соединения силикагеля с Al_2O_3, MgO и (или) B_2O_3. Коксовые частицы (50—150 μ) в аппарате для коксования имеют т-ру 454—565°. Они приводятся в псевдоожиженное состояние паром или углеводородными газами. Вакуумный остаток (d_4^{20} 0,9861, кокс по Конрадсону 17%) подается при 150—260° и нагревается в теплообменнике до 260—370°. Подогретое сырье разбрызгивается через сопло в аппарат для коксования. Скорость подачи сырья 0,08—1,59 *м³* в час на 1 *т* твердых частиц, находящихся в аппарате для коксования. Около 90% сырья превращается в пары, остаток отлагается в виде кокса и золы на частицах. Коксовые частицы, вырастающие в результате отложения кокса и золы до таких размеров, при которых они не могут быть приведены в псевдоожиженное состояние, удаляются из аппарата по стояку. Часть этого кокса выводится как продукт, остальное кол-во размалывается в дробилке и возвращается в аппарат для коксования. Пары, образующиеся в аппарате для коксования, проходят сепаратор и поступают в горизонтальную линию, сюда же подается при помощи транспортирующего газа катализатор с т-рой 426—565°. Общая подача катализатора составляет 855—14 200 *кг* на 1 *м³* остатка. Скорость паров в этой горизонтальной линии составляет 3—6 *м/сек*. Смесь из линии поступает в циклон, продолжительность пребывания смеси в линии 4—8 сек. Смесь продуктов крекинга и транспортирующего газа из циклона направляется в улавливающее оборудование. Кроме бензина (октановое число 90—96) получается газ с высоким содержанием пропилена, печное топливо, выкипающее в пределах 221—343°, и тяжелая фракция, кипящая > 343°, которая может быть использована для рециркуляции. Закоксованный катализатор отделяется в циклоне и поступает в регенератор, куда подается воздух. Дымовые газы уходят из регенератора через сепаратор. В регенераторе расположен змеевик, который связан с аппаратом для коксования. Циркуляция кокса из аппарата для коксования через змеевик и обратно в аппарат для коксования поддерживается благодаря инжекции пара. В результате этого в аппарате для коксования поддерживается т-ра коксовых частиц 454—565°, а в регенераторе поддерживается т-ра частиц катализатора 537—620°. Регенерированный катализатор выходит из регенератора и охлаждается до 426—565° в сырьевом

теплообменнике. Катализатор подвергается отдувке и аэрации инертным газом и возвращается для смешения с транспортирующим газом. М. Павловский

12592 П. Перегонка нефтеносных минералов в псевдоожиженном слое. Мартин, Тайсон (Fluidized distillation of oil-bearing minerals. Martin Homer Z., Tyson Charles W.) [Esso Research and Engng Co.]. Пат. США 2725348, 29.11.55

При перегонке нефтеносных минералов (НМ) в виде пылевидных частиц в турбулентном, плотном псевдоожиженном слое частицы пылевидного теплоносителя, имеющие более высокую скорость витания, чем частицы НМ, нагревают до высокой т-ры при непосредственном контакте с горячими частицами отработанных НМ (после отгонки нефти). Затем теплоноситель передает тепло сырью — частицам НМ в контактной зоне при не турбулентном, нисходящем движении через псевдоожиженный слой сырья, который движется противотоком, при конц-ии теплоносителя 243—729 *кг/м*³ и конц-ии НМ 162—486 *кг/м*³ для снижения перемешивания (нисходящего движения частиц НМ). Охлажд. теплоноситель выводят снизу контактной зоны, сверху которой отводят частицы НМ, нагретые до относительно высокой т-ры. Пары нефти отделяют от горячих частиц отработанных минералов, которые вновь нагревают охлажд. теплоноситель. С. Розеноер

12593 П. Получение высоковязких продуктов на нефтяной основе. Фромадер, Арчер (Method of making high viscosity product having petroleum oil base and product of such method. Frohmader Stanley H., Archer Virjean C.) [Research Products Corp.]. Канадск. пат. 519031, 29.11.55

Метод получения тиксотропной композиции (ТК), содержащей нефтепродукт (Н) и полиэтилен (П), со средним мол. в. $\geqslant 3500$, заключается в приготовлении р-ра П в Н при т-ре выше т-ры пом. р-ра (содержание П в ТК от 1 до 20 вес.%) и в его равномерном охлаждении, без перемешивания, со скоростью $\sim 45°$ в 1 мин. до т-ры ниже т-ры пом. р-ра, поддерживая конц-ию П в Н в основном неизменной. При нагревании ТК до т-ры выше т-ры пом. П и дальнейшем медленном охлаждении до 20° наблюдается понижение более, чем на 90% вязкости по Брукфильду (при 1 об/мин. при 20°). З. Векслер

12594 П. Получение синтез-газа. Ги (Generation of synthesis gas. Gee William P.) [Texaco Development Corp.]. Канадск. пат. 518610, 15.11.55

Для получения синтез-газа из высококипящих жидких углеводородов с относительно низким содержанием водорода сырье контактируют со свободным O_2 высокой чистоты при 871—1427°. Кол-во подаваемого O_2 меньше стехиометрич., необходимого для полной конверсии сырья, причем обеспечиваются условия, благоприятные для коксообразования (O : C = 0,3 : 1—0,85 : 1). Высококипящие углеводороды полностью конвертируются, образуя твердый углеродистый продукт, H_2 и CO. Газы отделяются от твердого продукта, который во второй ступени р-ции реагирует при 871—1427° со смесью водяного пара и чистого O_2, давая дополнительное кол-во H_2 и CO. Полное атомное отношение O : C в углеводородах, паре и свободном кислороде от 1,05 до 1,35. С. Розеноер

12595 П. Получение синтез-газа в двигателе. Мейлин (Engine generation of synthesis gas. Malin Jay B.) [The Texas Co.]. Пат. США 2725285, 29.11.55

H_2 и CO получаются в двигателе внутреннего сгорания в результате р-ции углеводородов с газом, содержащим $> 80\%$ O_2. Указанные реагенты в соотношении, примерно, необходимом для образования H_2 и CO, поступают в цилиндры (Ц) четырехтактного двигателя, компримируются здесь, сгорают с генерацией механич. энергии, после чего большая часть полученного газа выпускается из Ц. Предлагаемое усовершенствование процесса заключается в том, что объем газа, остающегося в Ц после выпуска большей части продуктов сгорания и до впуска реагентов, увеличивается по меньшей мере в полтора раза по сравнению с объемом Ц к концу такта выпуска, и после этого реагенты поступают в Ц во время такта впуска. Дана схема. П. Богаевский

12596 П. Комбинированный метод переработки для производства высококачественных нефтепродуктов. (Verbundverfahren zur Herstellung hochwertiger Erdölprodukte) [Standard Oil Development Co.]. Пат. ФРГ 946648, 2.08.56

Комбинированный метод переработки для произ-ва высококачеств. нефтепродуктов характеризуется тем, что нефтяные фракции, кипящие в пределах моторного топлива (120—190°), в 1-й зоне гидроочистки (ГО) подвергают мягкой обработке. Продуктами этого процесса являются в нормальных условиях жидкие углеводородные фракции и газообразная часть. Газ, содержащий H_2, выделяют, небольшую часть его возвращают в 1-ю зону ГО. Жидкую в нормальных условиях углеводородную часть подвергают гидроформингу (ГФ), причем образуется H_2, небольшую часть которого направляют вместе с испарившимися нефтяными фракциями (соответствующими, напр., топливу, выкипающему в пределах 177—343°) во 2-ю зону ГО. Из продуктов р-ции этой зоны (в нормальных условиях — это жидкие углеводородные фракции и газообразная часть) выделяют газ, содержащий H_2, небольшую часть его возвращают в 1-ю зону ГО. Благодаря этому в качестве продукта ГО получают высококачественное топливо с низкой т-рой вспышки, выкипающее, напр., в пределах 177—343°, и достигают ценного использования зоны ГФ. В зонах ГО поддерживают т-ру 200—370°, давл. 3,4—17 *атм*. объемную скорость 1—16 об/об в час. Подача H_2 3,6 *м*³ на 100 *л* жидкого сырья. В 1-й зоне ГО применяют в качестве катализатора молибдат кобальта на Al_2O_3, во 2-й зоне ГО — окись молибдена на Al_2O_3. Сырьем для 1-й зоны ГО могут быть легкие бензиновые фракции (выкипающие в пределах 38—135°), а сырьем для 2-й зоны ГО — тяжелые бензиновые фракции (120—190°). Нефтяные фракции, выкипающие в интервале более тяжелого топлива, в этом случае подвергают мягкой очистке в 3-й зоне ГО в присутствии H_2, образовавшегося в зоне ГФ. Часть H_2-содержащего газа после 3-й ступени ГО возвращают в 1-ю и 2-ю зоны ГО. М. Павловский

12597 П. Метод каталитического обессеривания нефтяных дистиллатов, содержащих нафтеновые углеводороды и кипящих выше 375°. Портер (Verfahren zur katalytischen Entschwefelung naphthenhaltiger, über 375° siedender Erdöldestillate. Porter Frederick William Bertram) [The British Petroleum Co. Ltd]. Пат. ФРГ 950590, 11.10.56

Для обессеривания указанной нефтяной фракции без заметного изменения фракционного состава ее пропускают в парообразном состоянии без подачи H_2 извне при 400—430° и давл. 3,5—14 *кг/см*² над сероустойчивым катализатором (0,5—2 объемн. ч. на 1 объемн. ч. катализатора в час), дегидрирующим нафтеновые углеводороды в ароматич. и переводящим органически связанную S в H_2S. Условия процесса подбирают с таким расчетом, чтобы при дегидрировании нафтеновых углеводородов выделялось несколько больше H_2, чем требуется для перевода органически связанной S в H_2S, и чтобы парц. давление H_2 в зоне р-ции поддерживалось на требуемом уровне. Из реакционной смеси охлаждением при том же давлении отделяют газовую фракцию, смешивают ее с исходным материалом в отношении 357—714 *м*³ на 1 *м*³, причем

содержание H_2S возрастает до равновесного, и возвращают в зону р-ции для восполнения H_2, требующегося для р-ции. Содержание H_2S, который растворяется в продукте, больше не растет. По мере надобности из газа, возвращаемого в зону р-ции, выделяют H_2S одним из обычных методов или повышают содержание H_2. В качестве катализаторов могут применяться сульфиды или окиси металлов, предпочтительно VI группы периодической системы элементов, как таковые или в смеси с сульфидами или окисями других металлов. Пример: Очистке указанным способом подвергнут парафиновый дистиллат иранской нефти (уд. в. 0,8785), 5% которого перегонялось до 400°, а 95% > 400°, содержание S 1,5%. Его нагревали до 427° и под давл. 7 *кг/см²* пропускали со скоростью 0,5 объемн. ч. на 1 объемн. ч. катализатора в час через зону р-ции, где находился катализатор — молибдат кобальта на глиноземном носителе. Продукты, выходившие из зоны р-ции, охлаждали, отделенные газы смешивали с исходным материалом, подавали в зону нагрева со скоростью 714 *м³* на 1 *м³* исходного материала. Содержание H_2S в рециркулируемом газе повышалось до достижения состояния равновесия, а S, выделенная из исходного материала, растворялась в виде H_2S в очищ. продукте, из которого затем выделялась одним из известных способов. Газа получалось 6—4 *м³* на 1 *м³* и он состоял на 80% из H_2. Катализатор регенерировали через 100 час. работы обычным способом; многократная регенерация не снижала его активности. После очистки получен продукт уд. в. 0,865, 20% которого перегонялось до 400° и 80% > 400°. Содержание S снизилось до 0,3%. Э. Левина

12598 П. Способ гидроочистки полностью или частично насыщенных углеводородов. Любен (Verfahren zur raffinierenden Hydrierung von ganz oder teilweise gesättigten Kohlenwasserstoffen. Lüben Robert) [Ruhrchemie A.-G.]. Пат. ФРГ 947303, 16.08.56

Предлагается улучшение в способе гидроочистки полностью или частично насыщ. углеводородов согласно патенту ФРГ 944944 (РЖХим, 1957, 55413) с применением гидрирующих катализаторов, содержащих Al_2O_3 и (или) окислы металлов II группы периодической системы, в качестве активаторов. В этом способе, с целью нейтр-ции, углеводороды непосредственно перед введением в реакционное пространство подвергаются непродолжительной обработке при т-ре, превышающей т-ру плавления перерабатываемого продукта, соединениями тех металлов (в достаточном кол-ве), которые катализатор содержит в качестве активатора (MgO). Улучшение заключается в том, что кол-во нейтрализующих соединений увеличивается по сравнению с необходимым для нейтр-ции настолько, чтобы кроме нейтр-ции свободных к-т и кислых мыл обеспечивалось полное омыление сложных эфиров, содержащихся в исходном продукте. Нейтр-ция свободных к-т и омыление эфиров проводится при 250°. Пример. Сырой твердый парафин, кипящий выше 380°, с числом омыления (ЧО) 2,7 подвергается нейтр-ции и омылению достаточным кол-вом сухой массы MgO сначала при 200°, а затем при 250°, каждый раз по часу. ЧО после 1-й и 2-й обработки соответственно равно 2,3 и 0. В результате снижения ЧО исходного продукта продолжительность работы катализатора повышается на 66%. Б. Энглин

12599 П. Ограниченная некаталитическая окислительная регенерация. Баккенсто, Хейден (Restricted non-catalytic oxidative regeneration. Backensto Elwood B., Hayden Kenneth F.) [Socony Mobil Oil Co., Inc.]. Пат. США 2747969, 29.05.56

Для регенерации водн. р-ров щелочи (содержащих алкилфеноляты щел. металлов), применявшихся при удалении слабокислых соединений серы из нефтяных дистиллятов (напр., р-ров КОН после очистки от меркаптанов), регенерируемый р-р, содержащий ⩾ 132 *г* на 1 *л* гидроокиси щел. металла и ⩾ 200 *г* на 1 *л* алкилфенолов, но не содержащий промотора ускорения конверсии меркаптидов в полисульфиды, контактируют с газом, содержащим свободный O_2, при 54—93° и 5,3—6,6 *ат*. Кол-во O_2 превышает стехиометрич. эквивалент р-ции конверсии меркаптидов в полисульфиды, но 0,05—0,3 вес.% меркаптидной серы остается неконвертированной в регенерированном р-ре. Образующиеся полисульфиды отделяют от щел. р-ра. Потери гидроокиси щел. металла составляют ⩽ 0,49 *кг* на 1 *кг* меркаптидной серы, конвертированной в дисульфиды. С. Розеноер

12600 П. Очистка углеводородных масел. Мак-Коли, Лин (Refining of hydrocarbon oils with HF and TiF_4. McCaulay David A., Lien Arthur P.), [Standard Oil Co.]. Пат. США 2723218, 8.11.55

В процессе очистки углеводородных масел (УМ), содержащих полиалкилбензолы (I), многоядерные ароматич. углеводороды, органич. S- и фенольные соединения их контактируют при 10—38° в течение 5—60 мин. с жидким HF в кол-ве 10—500 об.% (или 30—300 об.%) и TiF_4 в кол-ве 0,1—100 вес.% (или 0,1—25 вес.%) соответственно на УМ. Экстрактная фаза (ЭФ) отделяется от рафинатной фазы (РФ), содержащей меньше указанных выше примесей, чем исходное УМ. УМ может быть нефтяным дистиллятом, кипящим в интервале 190—400°. В случае экстрагирования I ЭФ может быть разложена нагреванием. При этом жидкий HF и TiF_4 извлекаются и снова используются для контактирования. Патентуется также процесс очистки смазочного масла контактированием при т-ре < 120° с 5—300 об.% жидкого HF. Первая РФ отделяется от первой ЭФ и контактируется с 0,1—100 вес.% TiF_4 в присутствии 10—500 об.% жидкого HF (кол-во — по отношению к первой РФ) при т-ре < 93°. Вторая РФ отделяется от второй ЭФ. Для извлечения I из лигроина, не содержащего других экстрагируемых примесей, лигроин контактируют с 2 молями TiF_4 на 1 моль удаляемых I в присутствии 5—500 об.% (на лигроин) жидкого HF при 10—37° в течение 5—60 мин. РФ отделяется от ЭФ, содержащей экстрагированные I. Пример. 700 *мл* масляного дистиллята (начало кипения 330°, 50% до 390°, 79% до 404°, уд. в. 0,9194, индекс вязкости (ИВ) 41; $n^{20}D$ 1,5125; S 1,68 вес.%) обрабатывали 350 *мл* жидкого HF при 21° в течение 1 час., расслоение продолжалось 2 часа. Результаты очистки — выход рафината 86,7 об.%; ИВ 55,5; $n^{20}D$ 1,5038; S 0,91 вес.%. В другом опыте 500 *мл* масла обрабатывали 250 *мл* жидкого HF и 50,2 *г* TiF_4 в тех же условиях. Результаты очистки — выход 81,0 об.%; ИВ 65,0; $n^{20}D$ 1,4962; S 0,57 вес.%. М. Павловский

12601 П. Очистка минеральных углеводородных масел каталитическим гидрированием. Эттингер, Фюнер (Verfahren zur katalytischen raffinierenden Hydrierung von Kohlenwasserstoffölen. Oettinger Willi, Füner Wilhelm von) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik Akt.-Ges.]. Пат. ФРГ 948807, 6.09.56; 945646, 26.07.56

Очистку крекинг-бензинов проводят гидрированием при 250—500° и обычном или (предпочтительно) повышенном давлении над искусств. силикатами металлов VI и VIII групп, в частности Ni или Co, практически не содержащих Al и Mg. Бензин, имевший йодное число (ЙЧ) 88 и 0,14% S после гидрирования имел ЙЧ 60 и S 0,05%. Октановое число без ТЭС повысилось с 65 до 67, с 0,04 об.% ТЭС с 67 до 77. В варианте патента катализатор приготовляют из силиката металла VIII группы (группы Fe) и влажный или высушенный силикат пропитывают соединениями ме-

таллов VI группы. Силикаты должны содержать < 15% связанных металлов. Е. Покровская

12602 П. Обработка масел (Treating oils) [Socony-Vacuum Oil Co., Inc.]. Австрал. пат. 167261, 12.04.56

При обработке масел с низким содержанием асфальтовых в-в противоточным контактированием с движущимся вниз слоем зерненного адсорбента (А), поддерживают слой А в промежуточной части удлиненной контактной зоны (КЗ); основную массу жидкого углеводородного сырья поддерживают в нижней части КЗ непосредственно снизу слоя А; основная масса контактируемой жидкости находится в верхней части зоны обработки непосредственно над поверхностью слоя; отработанный А удаляют из нижней части слоя, причем по крайней мере верхняя часть массы подаваемого углеводородного сырья свободна от частиц А; в верхнюю часть слоя добавляют свежий А, в то же время удаляя А из верхней части массы жидкого углеводорода. В сырье вводят главную массу контактной жидкости, таким образом заставляя ее протекать вверх через слой А; контактируемую жидкость удаляют из верхней части основной массы контактируемого жидкого углеводорода. Г. Марголина

12603 П. Метод получения смазочных масел с высоким индексом вязкости. Торп, Мур, Махони (Verfahren zur Herstellung von Schmierölen mit hohem Viscositätsindex. Thorpe Roy Edmund, Moore Robert James, Mahoney Clarence Lynn) [N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Пат. ФРГ 947014, 9.08.56

Для получения смазочных масел с высоким индексом вязкости из масляных фракций, кипящих в пределах 400—600°, селективной адсорбцией и последующей селективной десорбцией производят адсорбцию, напр. твердым адсорбентом (гелем кремнекислоты), при соотношении гель : масло от 10 : 1 до 20 : 1, затем фракционную десорбцию органич. десорбентом, при этом выделяется первая фракция — парафинистое и (или) нафтенистое смазочное масло с $n^{20}D$ ниже 1,485, затем вторая парафинистая и (или) нафтенистая фракция с $n^{20}D$ выше 1,485 и последующая олефиновая. При дальнейшей десорбции выделяют ароматич. фракцию с $n^{20}D$ ниже 1,525 и смешивают с парафинистым и (или) нафтенистым смазочным маслом. Десорбент и углеводороды выбирают так, чтобы они растворяли все составные части смазочного масла и были вне пределов кипения смазочного масла, напр. насыщ. неароматич. углеводороды с 3—10 атомами С. Пример: 200 вес. ч. дистиллата с вязкостью 10,3 *сст* при 99° адсорбируют полностью гелем кремнекислоты, соотношение гель : масло = 30 : 1, затем адсорбент обрабатывают изопентаном и десорбируют постепенно 5 фракций, изопентан отгоняют от всех фракций. Свойства 5 фракций соответственно: вес. ч. 62,2; 32,0; 19,9; 16,5 и 6,9; $n^{20}D$ 1,4645—1,4756; 1,4909—1,5109; 1,5164; 1,5294; 1,5582; вязкость в *сст* при 38° 45,20; 2740; 175, 1; 2813 и 789,2 при 99° 6,50; 13,59; 10,81; 12,63; 50,63; индексы вязкости 103, до 1766; 13, до 31 и до 195; первые две фракции насыщенные, последние три — ароматические. Г. Марголина

12604 П. Способ получения товарных сортов парафина. Любен (Verfahren zur Herstellung von handelsüblichen Paraffinsorten. Lüben Robert) [Ruhrchemie A.-G.]. Пат. ФРГ 933944, 6.10.55

При получении товарных сортов парафина по способу, указанному в пат. ФРГ 927592 (РЖХим, 1957, 32005), для экстрагирования применяют низшие спирты, напр. пропиловый и изопропиловый. Кол-во спирта должно быть таким, чтобы после охлаждения маслянистые компоненты были в р-ре, а твердые составные части остались практически нерастворенными. Н. Кельцев

12605 П. Композиции из нефтяного микрокристаллического парафина. Уотсон (Petroleum microcrystalline wax coating composition. Watson William B.) [Sinclair Refining Co.]. Пат. США 2748013, 29.05.56

Смесь ароматич. нефтяного масла (М) с 3—50 вес.% нефтяного микрокристаллич. парафина (П) продувают воздухом при 204—316°. М содержит парафиновых и нафтеновых молекул, определенных адсорбцией силикагелем, ⩽ 50%; индекс вязкости < 40. Вязкость при 100° ⩾ 20,6 *сст*. П представляет собой петролатум с вязкостью при 100° > 6,1 *сст*. Состав пригоден для защиты подземных трубопроводов от коррозии. С. Розеноер

12606 П. Способ производства сажи (Procédé de fabrication de noir de carbone) [Columbian Carbon Co.]. Франц. пат. 1111154, 23.02.56

Способ произ-ва сажи путем смешения паров углеводорода с током горячего газа заключается в том, что газ для сжигания, содержащий от 1 до 6% O_2, получают отдельно и при т-ре сажеобразования, быстро смешивают его с парами углеводорода. Соотношение потоков берется с расчетом получения в смеси свободного O_2 от 0,2 до 3%. Время контакта при 650—1200° от 0,3 до 2 сек. Приведена схема и описание процесса, в котором 4 печи работают на получение суспензии сажи, а 5 печей дают горячий газ. В каждую сажевую печь вводят жидкие углеводороды в кол-ве 776 *л/час* и газа на горение 5040 *м³/час*. После смешения потоков при 815° смесь содержит 2,3% O_2, время контакта 0,7 сек. С. Гордон

12607 П. Способ получения печной сажи. Экхолм, Хеллер (Verfahren zur Herstellung von Ofenruß. Ekholm Wesley Clarence, Heller George Louis) [Columbian Carbon Co.]. Пат. ФРГ 946305, 26.07.56

Предложен способ получения печной сажи из жидких углеводородов (ЖУ) впрыскиванием их снизу вверх в зону реакционной камеры длиной 45—60 *см*, обогреваемой за счет интенсивного лучеиспускания, где ЖУ подвергаются разложению без значительного сгорания и соприкосновения с пламенем. Частичное сгорание углеводородов происходит в зоне, расположенной выше зоны лучеиспускания с образованием сильно светящегося факела и суспензии сажи, которая затем отделяется от газа. Для создания высокой т-ры в зоне горения используется горючий газ (CH_4). Для горения газа на 71 *м³/сек* газа подается 710 *м³/сек* воздуха. В качестве ЖУ используются остатки каталитич. крекинга, подаваемые в кол-ве 79,5 *л/час* при давл. 0,7 *ати*. Для распыления ЖУ применяется водяной пар в кол-ве 24 *м³/час*. При данных расходах получают 57,15 *кг/час* сажи. Газ сжигается в спец. вертикальных горелках, а воздух подается снизу горелок. Скорость подачи ЖУ в зону лучеиспускания 240 *м/сек*. Газ и воздух для повышения т-ры пламени предварительно нагреваются до 760—1315°. И. Марьясин

12608 П. Способ получения сажи. Хеллер (Verfahren zur Herstellung von Ruß. Heller George Louis) [Columbian Carbon Co.]. Пат. ФРГ 946835, 9.08.56

Предложен способ получения сажи, заключающийся в подаче смеси жидких углеводородов с воздухом в поток горячих продуктов горения из топочного пространства. Цилиндрич. горизонтальная реакционная камера, изготовленная из плотного огнеупорного материала, отделена от зоны горения. Хороший теплообмен обеспечивается созданием сильной турбулентности смеси жидкого нефтепродукта и воздуха, создаваемой в спец. соплах. Топка снабжена 4 отверстиями, расположенными тангенциально к окружности топки, для подачи горючего. Воздух в топку подается по оси

топки. Вращательное движение горячих газов также способствует лучшему теплообмену и сокращает время, необходимое для нагрева до нужной т-ры исходного сырья, в качестве которого можно применять высокомолекулярные нефтепродукты с т. кип. до 385° и содержанием ароматики 60—95%. Сажа отделяется из газового потока в вертикальном холодильнике, орошаемом водой. И. Марьясин

12609 П. **Улавливание сажи. Вуд** (Recovery of carbon black. Wood James Q.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2735828, 21.02.56 (англ.)

Выделение сажи из газов сажевой печи производят с одновременным получением каучуко-сажевой смеси, пригодной для использования в рецептуре резиновой смеси. Вязкую, но прокачивающуюся смесь скоагулированного эластомера или каучуковой крошки, антиокислителя и пластификатора вводят в тесное соприкосновение с газами, отходящими из печи. Для придания смеси большей подвижности ее нагревают до 150—200° или растворяют в бензоле или CCl_4, после чего инжектируют в камеру, куда в противоточном направлении поступают отходящие газы со взвешенной в них сажей. В зависимости от требуемого содержания сажи в конечной смеси в камеру вводят от 1,5—5 ч. смеси на 1 ч. сажи. Э. Левина

12610 П. **Бензин с ингибитором коррозии. Вон** (Gasoline with corrosion inhibitor. Vaughn Samuel Clyde) [Tide Water Associated Oil Co.]. Пат. США 2728647, 27.12.55

Гомогенное некорродирующее авиационное топливо, имеющее высокую антидетонационную характеристику при работе на богатой смеси, состоит из бензина, содержащего достаточное кол-во ароматич. амина (анилин или его гомологи) и 0,002—0,05 вес.% продукта, образующегося при контактировании кислого алкилфосфата (имеющего C_8—C_{18} в алкильной группе) с N,N-диметилтриметилендиамином (I) (100—150% теоретически необходимого кол-ва для нейтр-ции фосфата) и являющегося ингибитором коррозии (также предотвращает образование нерастворимого осадка). Пример. К 87 ч. I постепенно прибавляют 150 ч. смеси моно- и диалкилфосфатов. Смесь энергично перемешивают и охлаждают, чтобы т-ра была < 93°, р-ция бурная, экзотермич. Перемешивают 1 час при 60°. Продукт р-ции — вязкая маслянистая жидкость желтого цвета. Если р-ция кислая, то прибавляют дополнительное кол-во I. 2,26 *кг* полученного продукта вводят в 64 260 *л* авиационного бензина и перемешивают в смесителе 15 мин. Затем прибавляют 462 *кг* смеси ксилидинов и перемешивают 0,5 час. Получается полностью гомог., свободный от мути, некорродирующий бензин. М. Павловский

12611 П. **Стабилизация азотнокислых эфиров. Харви** (Nitrate formulations. Harvey Clarence C.) [Ethyl Corp.]. Пат. США 2742492, 17.04.56

Алкилмононитраты с 4 атомами С и выше применяются в качестве ракетного топлива и как добавки к дизельному топливу. Моноалкилнитраты, алкоксиалкилнитраты и феноксиалкилнитраты с 1—18 атомами С обычно сильно загрязняются продуктами коррозии, образующимися при продолжительном контакте со стальными поверхностями. Эти нитраты стабилизируют смешением с 0,01—10% алифатич. 2—4-атомных спиртов, содержащих 2—6 атомов С, причем по крайней мере один или несколько их гидроксилов должны быть связаны с первичными атомами С. В частности, патентуется смесь амилнитрата с 0,01—10% (0,05%) глицерина. Приведены результаты испытаний на коррозию пластинок мягкой стали с *н*-пропилнитратом и *н*-амилнитратом без стабилизатора и с добавкой глицерина 0,05—3%, 1,1,1-триметилолэтана и пентаэритрита (0,05%). Введение стабилизаторов в упомянутых опытах предотвращает или резко понижает коррозию. Приведен ряд аналогичных нитратов и стабилизаторов. В. Уфимцев

12612 П. **Гидрирование окиси углерода при насыщении катализаторной массы углеводородами. Рёлен, Шенк** (Verfahren zur Kohlenoxydhydrierung unter Beladung der Katalysatormasse mit Kohlenwasserstoffen. Roelen Otto, Schenk Karl) [Ruhrchemie A.-G.]. Пат. ФРГ 952799, 22.11.56

Предложен способ гидрирования CO с применением стационарного слоя катализатора высотой > 5 *м* (в некоторых случаях > 10 *м*), причем тепло р-ции отводится через стенки реактора. Газ подается со скоростью > 60 *см/сек* (в некоторых случаях > 1,3 *м/сек*). Катализаторную массу до или после восстановления, по возможности, освобождают от пылевидных частиц и пропитывают углеводородами преимущественно твердыми при комнатной т-ре, избегая нового образования пыли и так, чтобы на поверхности зерен катализатора не оставалось избытка углеводорода. Е. П.

12613 П. **Способ получения углеводородов или кислородсодержащих соединений или их смесей. Франке, Ройен, Роттиг** (Verfahren zur Erzeugung von Kohlenwasserstoffen oder sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoff-Verbindungen oder deren Gemischen. Franke Willy, Royen Paul, Rottig Walter) [Metallgesellschaft A.-G.]. Пат. ФРГ 946345, 2.08.56

Способ получения углеводородов или кислородсодержащих соединений или их смесей с повышенным выходом фракции 180—320° каталитич. гидрированием CO или CO_2, предпочтительно под давлением с применением Fe-катализаторов, содержащих стабилизаторы и связанный с Fe азот, заключается в том, что применяются катализаторы с содержанием щелочи, обеспечивающем в отсутствие связанного с Fe азота выход > 40% жидких продуктов с т. кип. > 320° при пропускании смеси CO и H_2 состава 1 : 1 при т-ре 196° и давл. 20 *ат* со скоростью 100 объемов газа на 1 объем катализатора в 1 час с коэф. циркуляции 2. Катализатор может содержать на 100 ч. Fe 4,2—15 ч. щел. окислов, а также окислы Al, Ca и один или несколько трудновосстанавливаемых окислов, как SiO_2, B_2O_3, P_2O_5, V_2O_5, CrO_3 в кол-ве от 3 до 25% и более от веса Fe. Контакты перед применением восстанавливаются до содержания металлич. Fe 20—95, предпочтительно 30—60% от общего кол-ва Fe. В течение синтеза на контакт наносят щелочь или щел. соединения. Примеры. При пропускании над катализатором, содержащим на 100 ч. Fe, 3 ч. K_2O, 9 ч. SiO_2, 1 ч. Cu, смеси (91%-ной) CO и H_2 состава 1 : 1 при 280°, достигнута степень превращения в одну ступень — 61%. Продолжительность работы катализатора ограничивалась, вследствие отложений твердых углеводородов, 4 неделями. При обработке катализатора NH_3 в кол-ве 650 *л/час* на 1 *л* катализатора в течение 9 час. при 360° степень превращения CO + H_2 при 262° составила 60,8%; жидкий продукт содержал 88,4% фракции до 180°. Продолжительность работы катализатора — 3 месяца, после чего сильно повышалось газообразование. При увеличении содержания в катализаторе K_2O до 7 ч. и SiO_2 до 10 ч. продолжительность работы катализатора 5 месяцев: при этом наблюдается преимущественное образование кислородсодержащих в-в. Б. Э.

12614 П. **Катализатор синтеза углеводородов. Кершенбаум** (Hydrocarbon synthesis catalyst. Kirshenbaum Isiolor) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2729564, 3.01.56

Синтез жидких углеводородов и кислородных соединений из CO и H_2 проводится с псевдоожиженным катализатором, состоящим в основном из восстановленной α-окиси Fe с добавкой 1% CsF-промотора с гра-

нецентрированной решеткой. Пример. 495 г Fe_2O_3 смешивают с водн. р-ром 5 г CsF; высушенную пасту прокаливают 3 часа при 450° и затем восстанавливают при 480°, пропуская H_2 при 1 *ат* со скоростью 1000 объемов на объем катализатора в час. Синтез ведут с газом состава 1 : 1 под давл. 17,5 *ат* и объемной скорости 200 при 320°. Степень конверсии CO — 97%; выход продукта $C_4 + \sim 209$ *мл/м*³ прореагировавшей смеси. Э. Левина

12615 П. Смазочные композиции. Захар (Lubricating compositions. Zachar John) [Shell Development Co.]. Пат. США 2748082, 29.05.56

Состав, предохраняющий детали от износа, представляет собой неводн. смазку, содержащую в основном минер. масло, применяемое для смазки, и 0,5—5 вес.% маслорастворимого алкилсульфонамида, полученного из нефтяной фракции, содержащей 19—50% C_{10}—C_{20} алкилзамещенных моноароматич. углеводородов. При добавлении указанной присадки уменьшается износ на 40%. М. Пасманик

12616 П. Присадки к смазочным маслам. Смит, Нот, Уодди (Lubricating oil modifiers. Smith Paul V., Knoth Frederick, Waddey Walter E.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2722517, 1.11.55

К минер. смазочному маслу добавляется (в вес.% на смесь) 0,5—2 продукта, полученного при р-ции $\sim$1 моля PCl_3 с $\sim$3 молями окиси этилена путем перемешивания и охлаждения до комнатной т-ры и 5—15 (напр., 9) осерненного или фосфороосерненного спермацетового масла. Пример: 1 моль PCl_3 и 3,3 моля окиси этилена (10% избытка) реагируют при комнатной т-ре, полученный продукт р-ции добавляется к минер. маслу SAE-20 в кол-ве 6 вес.% (на смесь), что повышает нагрузку, выдерживаемую пленкой масла при испытании на машине трения Олмен, с $\sim$2 до $\sim$15 ед. А. Равикович

12617 П. Очистка масла. Дега, Персиваль (Oil purification. Dega Robert L., Percival Worth H.) [General Motors Corp.]. Пат. США 2741333, 10.04.56

Предложено устройство для циркуляции и очистки смазочного масла двигателя внутреннего сгорания. Центробежный очиститель-центрифуга (Ц) имеет цилиндрич. вращающийся корпус с входным и выходным отверстиями по оси вращения. Центральная перегородка направляет масло к периферии корпуса, а лопасти вращают масло со скоростью вращения Ц. Для сбора грязи, отделенной от масла, по периферии Ц имеются карманы. В целях компактности Ц совмещена с насосом для циркуляции масла. Насос имеет небольшую ведомую шестерню, которая используется для вращения Ц с большой скоростью. Насос и Ц в общем корпусе погружены в жидкость в масляном сборнике двигателя внутреннего сгорания. Насос забирает масло из сборника, выброс насоса непосредственно соединен с Ц, очищ. масло отсасывается из Ц помпой. С. Розеноер

См. также: Происхождение нефти 10907, 10908, 10936, 10940. Хим. переработка нефти и газа 12178, 12183. Битумы 12152—12154. Нефтезаводское оборудование 11567. Горение топлив 10614, 10616—10618. Коррозия 11683, 11692, 11736. Техника безопасности на нефтеперерабатывающих з-дах 11784—11786, 11800. Анализ нефти 11043, 11052

ЛЕСОХИМИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА. ГИДРОЛИЗНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редактор *А. П. Хованская*

12618. Некоторые химико-технические исследования древесины *Tola Branca*. Зандерман, Фет (Einige chemisch-technische Untersuchungen über das Holz von *Tola Branca*. Sandermann Wilhelm, Feht Fritz), Holz Roh- und Werkstoff, 1955, 15, № 8, 292—301 (нем.)

12619. Комплексная переработка неликвидной древесины и лесоотходов с получением газа и лесохимикатов. Катаев А. И., Сб. статей по результатам исслед. в обл. лесн. х-ва и лесн. пром-сти в таежн. зоне СССР. М.— Л., АН СССР, 1957, 249—256

12620. Состав скипидара из живицы ели аянской (Picea ajnensis Fisch). Уварова Н. И., Морозова О. В., Иванова Р. П., Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 8, 1274—1276

Содержание скипидара в живице ели составляет 7,1%. Физ.-хим. характеристика его следующая: d_4^{20} 0,8707, nD^{20} 1,4745; $[\alpha]D^{20}$ 18,6°; кислотное число 0,23; эфирное число 7,4. В его состав входят (в %): *l*-α-пинен 30,5, *l*-камфен 1,5; *l*-β-пинен 24,0; *d*-Δ^3-карен 15,0, *l*-лимонен с дипентеном 1,5; терпеновые спирты 3,5 и высококипящие составные части. А. Хованская

12621. Получение и показатели канифоли из живицы ели обыкновенной. Бардышев, Черкес (Атрыманне і ўласцівасці каніфолі з жывіцы елкі звычайнай. Бардышаў І., Чэрчэс Х.), Весці АН БССР. Сер. фіз.-техн. н., Изв. АН БССР. Сер. физ.-техн. н., 1956, № 2, 141—145 (белорусск.)

Канифоль (К) из еловой живицы можно получать по обычному технологич. режиму, принятому на лесохим. з-дах. Она отличается от сосновой живичной К меньшим кислотным числом и большим кол-вом неомыляемых. Еловая К может быть использована для тех же целей, как и сосновая К. А. Х.

12622. Использование продуктов канифольно-скипидарного производства в промышленности высокополимеров. Эндер (Utilization of naval stores in the polymer field. Ender C. D.), Naval Stores Rev., 1956, 66, № 8, 10—12 (англ.)

Отмечено применение канифольного мыла (в стабилизированной форме) в качестве эмульгатора при эмульсионной полимеризации, стабилизированной канифоли в произ-ве шин, гидроперекисей некоторых терпенов в качестве инициаторов полимеризации, полимеров β-пинена как компонентов резиновых клеев, *n*-кумола для получения *n*-крезола (используемого для синтеза крезолоформальдегидных смол с улучшенными диэлектрич. свойствами), темных сортов канифоли для конденсации с формальдегидом или диаминами, а также в качестве компонента современных рецептур для изготовления грампластинок, терпеновых углеводородов для получения изопрена. Л. Песин

12623. Изучение поглощения жидкости древесиной при погружении. Сообщение 3. Влияние свойств антисептика на поглощение жидкостей при кратковременном погружении древесины сосны и ели. Беккер, Штарфингер (Studien über die Flüssigkeitsaufnahme beim Tauchen von Holz. 3. Mitt. Der Einfluss von Schutzmitteleigenschaften auf die Flüssigkeitsaufnahme beim Kurztauchen von Kiefern- und Fichtenholz. Becker Günther, Starfinger Käthe), Holz Roh- und Werkstoff, 1956, 14, № 3, 95—100 (нем.)

Изучено поглощение жидкости при 5 сек. погружении образцами древесины с общей поверхностью 40 *см*². Заболонь сосны поглощала 25—250 *г* водн. р-ров антисептиков (фторосиликаты магния и цинка, кислый формиат калия и др.; конц-ия 5—20%) на 1 *м*² поверхности, заболонь ели 50—150 *г/м*²; поглощение маслянистых антисептиков (минер. масел, нефтяных фракций, хлорированных нафталинов и др.) было соответственно 25—300 и 25—250 *г/м*². Среднее поглощение водн. антисептиков составило 80 *г/м*², маслянистых 100 *г/м*². Следовательно, при 5 сек. погружении поглощается

примерно такое же кол-во жидкости, как и при нанесении кистью или распылением. Повышение поверхностного натяжения несколько увеличивает поглощение жидкости. Сообщ. 2 см. РЖХим, 1957, 72988. Н. Р.

12624. **Приближенные к практическим условиям исследования пропитки строительного леса путем кратковременного погружения и пропитки в специальной ванне. Бавендамм, Анчиковский** (Praxisnahe Untersuchungen über die Imprägnierung von Bauholz durch Kurztauchen und Trogtränkung. Bavendamm Werner, Anczykowski Hubertus), Holz Roh- und Werkstoff, 1956, **14**, № 6, 218—222 (нем.)

Приведены результаты исследований, проведенных в ФРГ, по защитной пропитке кровельной обрешетки в условиях строительной площадки. Для кратковременной (10—30 мин.) пропитки в ванне применяли: патентованный препарат на основе HF, маслянистые препараты на основе хлорнафталина или смоляных масел, 4—5%-ный р-р NaF. Приведены сравнительные таблицы. Е. Штейн

12625. **Пентахлорфенол, соль Вольмана и другие водорастворимые вещества для защиты древесины в Соединенных Штатах. Мори** (木材防腐剤 PCP 及びウオルマン塩のアメリカに於ける地位とその水溶性防腐剤に就て. 森徹), 木材工業, Мокудзай когё, Wood Ind., 1955, **10**, № 10, 7—11 (японск.)

12626. **Крупный вклад в развитие гидролизной промышленности. Шарков В. И.** В сб.: Химия, Л., Госхимиздат, 1957, 156—165

История развития и роль исследовательских организаций в современном состоянии гидролизной пром-сти. А. Х.

12627. **Опыт снижения себестоимости продукции. Чумадуров А. Т.,** Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1957, № 5, 19—20

Описаны мероприятия, обеспечившие повышение выработки спирта и литейных концентратов на сульфитно-спиртовом з-де Камского целлюлозно-бумажного комбината. А. Х.

12628. **Гидролиз хлопковой шелухи и целлолигнина хлопковой шелухи на вибромельнице. Кальнина В. К., Тупурайне А. Д.,** Latv. PSR Zinātnu Akad. vestis, Изв. АН ЛатвССР, 1957, № 7, 61—67 (рез. лат.)

При гидролизе хлопковой шелухи (ХШ) с размолом на вибромельнице и термич. обработке при модуле 1 : 0,3 достигается колич. выход сахара (С) с расходом к-ты 0,5 *кг* на 1,0 *кг* С. При модуле 1 : 0,2 получается 85% С от теоретич. возможного кол-ва с расходом к-ты 0,4 *кг* на 1,0 *кг* С. При гидролизе целлолигнина ХШ в тех же условиях с модулем 1 : 0,3 получается колич. выход; при модуле 1 : 02 выход С достигает 90% от углеводов целлолигнина, с расходом к-ты 0,35 *кг* на 1,0 *кг* сахара. Резюме авторов

12629. **Сравнительное исследование скорости гидролиза ламинарина и целлюлозы. Конкин А. А., Новикова Л. И.,** Научн.-исслед. тр. Всес. н.-и. ин-т искусств. волокна, 1957, вып. 3, 3—10

Исследована скорость гидролиза ламинарина и целлюлозы в гомог. среде (50%-ная H_2SO_4) и в гетерогенной среде (2,5% H_2SO_4, 10% H_2O и 87,5% диоксана). В гомог. среде ламинарин гидролизуется в 3 раза скорее, чем целлюлоза, т. е. положение ацетальной связи оказывает сравнительно небольшое влияние на скорость гидролиза. В гетерогенной среде скорость гидролиза ламинарина в 225 раз выше скорости гидролиза целлюлозы, что объясняется различной структурой этих полисахаридов. Энергия активации р-ции гидролиза ламинарина в гомог. и в гетерогенной среде равняется соответственно 26,4 и 26,1 *ккал/моль*. А. Пакшвер

12630. **Непрерывное брожение и непрерывное спиртовое брожение отработанного сульфитного щелока. Ситидзи** (連續醱酵と亜硫酸パルプ廢液の連續酒精醱酵. 七字三郎), 醱酵協會誌, Хакко кёкайси, J. Ferment Assoc., 1956, **14**, № 6, 25—41 (японск.)

Обзор. Библ. 51 назв.

12631. **Непрерывное спиртовое брожение отработанного сульфитного щелока. Номура** (サルフアイトアルコールの連續醱酵に就いて. 野村順次), 醱酵協會誌, Хакко кёкайси, J. Ferment. Assoc., 1956, **14**, № 6, 17—24 (японск.)

Описание производственного процесса и данные о работе установки. Э. Т.

12632. **Использование отечественных отработанных сульфитных щелоков для выработки кормовых дрожжей. Блинц** (Izraba sulfitnih lužnic domačega izvora za pridobivanje krmnega kvasa. Blinc Marta), Nova proizvodnja, 1956, **7**, № 5, 313—317 (словен.)

В щелоках (Щ) после варки хвойной древесины преобладают гексозы, после лиственных (бука) — пентозы. Из Щ удаляют SO_2 и фурфурол, добавляют в Щ $Ca(OH)_2$, $CaCO_3$ или NH_4OH до pH 5,5—6,5, затем смесь сульфатов Mg и K, NH_4 и $(NH_4)_2HPO_4$; подготовленный таким образом р-р заражают чистой культурой *Torula utilis*, содержащей 50% протеинов, 5—6% жиров и 7% золы. Ферментация идет в чанах с мешалками при 28—30° и pH 4—4,5; сквозь массу пропускают очищ. воздух. Продолжительность ферментации 8 час.; степень использования сахаров 69,4%. Отделенная центрифугированием масса содержала 50—55% белков и годилась для добавления в корм животным, для выкармливания рыбы и даже в пищу людям. В условиях Югославии по этому методу можно получать в год до 3 309 *т* дрожжей. З. Бобырь

12633. **Использование гидролизатов из камыша для производства кормовых дрожжей. Василеску** (Folosirea hidrolizatelor de stuf pentru fabricarea drojdiei furajere şi alimentare. Vasilescu I.), Celuloză şi hîrtie, 1957, **6**, № 4, 136—145 (рум.; рез. русск., нем., франц., англ.)

Описаны различные способы гидролиза. Отмечается возможность получения из гидролизатов ксилозы, фурфурола, глюкозы и кормовых дрожжей. Даны технологич. процессы произ-ва последних. А. Х.

12634 П. **Способ получения нитросоединений из древесины и одревесневших растительных материалов. Лизер** (Verfahren zur Herstellung von Nitrokörpern aus Holz und verholzten pflanzlichen Materialien. Lieser Theodor), Пат. ФРГ 924613, 3.03.55

Действием обычной нитрующей смеси на измельченную древесину получают нитропродукты (I), содержащие, в зависимости от условий нитрования, 11—12,8% N, с выходом 110—120% **I**, считая на 100 ч. исходного материала; лигнин, который в выделенном состоянии в аналогичных условиях подвергается окислительному распаду, в этих условиях нитруется. **I** можно стабилизировать нагреванием с водой и применять в качестве горючего и для произ-ва пороха. **I** растворимы в ряде р-рителей, напр. ацетоне, уксусном эфире и т. п. Нитролигнин (II) с содержанием 10—11% N можно отделять от нитроцеллюлозы обработкой, напр., метанолом или спиртом и получать чистую нитроцеллюлозу и **II**, пригодный для применения в качестве пороха и горючего, напр., в ракетах. Преимуществами способа являются устранение предварительной обработки древесины, дешевизна исходного материала и получение ценного **II** из отбросного лигнина. 200 *г* воздушно-сухих сосновых опилок обрабатывают смесью 2600 *мл* H_2SO_4, уд. в.

1,84, и 1000 *мл* 86%-ной HNO_3 и 120 *мл* воды при 20°, размешивают в течение 2 час., отделяют от избытка к-ты, вносят I в большой объем холодной воды, многократно промывают холодной, а затем трижды (по 8 час.) кипящей водой. Выход 236 *г*, содержание N = 12,4%. Ю. Вендельштейн

12635 П. Способ защиты древесины полиэфирными смолами, армированными тканями или волокнами. Вензелль (Procédé de protection des bois par des résines polyesters armées de tissus ou de fibres. Vinzelles Marie-Pierre de), Франц. пат. 1107670, 4.01.56

Патентуемым способом древесину защищают от влаги, атмосферных, хим. и механич. воздействий и, применительно к кораблям, от водн. и наземной фауны (древоточец, термиты) и флоры или плесени. Напр., древесину тщательно очищают от жира и всех посторонних тел (хим. или механич. средствами), возможно лучше высушивают и пропитывают смолой, сильно разбавленной подходящим р-рителем, напр. ацетоном, трехxлористыми соединениями; пропитку проводят за счет капиллярности или под давлением, смолу полимеризуют и накладывают на образовавшуюся тонкую пленку смолы ткань или волокнистый материал, пропитанный смолой, в процессе желлирования или после него; по окончании полимеризации смолы, пропитывающей ткань, последняя практически не может быть удалена с дерева, если в процессе произ-ва были удалены пузырьки воздуха. Ю. Вендельштейн

См. также: Красящие в-ва сосны *Ponderosa* 11496. Лигнин и родственные продукты 13406. Механизм окислительного превращения CH_3OH, CH_2O, HCOOH 10645. Каталитич. превращение этилацетата под давлением 11195. Терпены и их превращения: самоокисление лимонена 11415. Новая р-ция α-пинена 11416. Окиси производных α-пинена 11417, 11420. Получение: мононитрилов смоляных к-т 12203; индонов из *n*-цимола 12205. Структура гемицеллюлоз из оболочек зерен кукурузы 13404, 13405. Методы определения: косвен. микрометод определения глюкозы 11070; фурфурол в воздухе 11789.

ЖИРЫ И МАСЛА. ВОСКИ. МЫЛА. МОЮЩИЕ СРЕДСТВА. ФЛОТОРЕАГЕНТЫ

Редактор *А. А. Зиновьев*

12636. Производство пальмового масла в испанской Гвинее. Ферран, Сантолайа (La production d'huile de palme en Guinée espagnole. Ferrand M., Santolaya H.), Oléagineux, 1956, **11**, № 11, 733—735 (франц.)

Приведены данные о площади, занимаемой пальмовыми плантациями, и об их урожайности. Указано, что переработка масличного сырья производится по передовой технологии на оборудовании французской фирмы «Колин» и кустарным способом. В. Мазюкевич

12637. Новые способы извлечения оливкового масла. Руссо (Les procédés modernes d'extraction de l'huile d'olive. Rousseau P. M.), Bull. afric., 1956, **11**, № 107, 7 (франц.)

Кратко изложены результаты опытов, полученные при гидравлич. прессовании масел. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 62297. В. Мазюкевич

12638. Фильтрация — экстракция масла хлопковых семян. Хайнс, Перри, Гастрок (Filtration — extraction of cottonseed oil. Haines Harry W., Jr, Perry G. C., Gastrock E. A.), Industr. and Engng Chem., 1957, **49**, № 6, 920—929 (англ.)

Обзор. Библ. 43 назв. Е. Киселева

12639. Процесс фильтрации — экстракции. Декоссес, Мани, МакМиллан, Гастрок, Поллард (Filtration — extraction process. Decossas K. M., Many H. G., McMillan O. J., Jr, Gastrock E. A., Pollard E. F.), Industr. and Engng Chem., 1957, **49**, № 6, 930—935 (англ.)

12640. Масло земляного миндаля. Францке (Zur Kenntnis des Erdmandelöles. Franzke Cl.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1957, **59**, № 5, 328—329 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Показатели исследованных 5 сортов семян земляного миндаля (*Cyperus esculentus* L.): вес 1000 шт. 218—316 *г*, содержание (в %) масла 10,0—16,4, протеина 5,5—6,4; клетчатки 2,5—4,4, влаги 5,4—9,4. Семена частично применяются в качестве суррогата кофе и в тонко измельченном виде как добавка к тесту для кондитерских изделий. Масло, полученное экстракцией петр. эфиром на холоду, имеет $n^{20}D$ 1,4559—1,4570, d_{20} 0,9142—0,9157, число омыления 191,1—194,3; ЙЧ (по Кауфману) 86,3—92,5; кислотное число 0,6—1,0; неомыляемых 0,4—0,7%. Состав жирных к-т (%): олеиновая 51,8—59,5; линолевая 17,4—24,7; линоленовая 0,1—0,2; насыщ. жирные к-ты 14,7—19,1. Масло напоминает оливковое и арахисовое масла и применяется преимущественно для пищевых целей (в Италии, Египте). Г. Фриц

12641. Масло плодов облепихи (*Hippophae Rhamnoides* L.) I. Изучение жирных кислот. Кауфман, Васкес-Ронсеро (Sobre el aceite de semillas del"*Hippophae Rhamnoides*. L. I. Estudio de los ácidos grasos. Kaufmann H. P., Vazquez Roncero A.), Grasas y aceites, 1955, 6, № 2, 81—87 (исп.)

Изучен состав масла (M) семян облепихи, содержащих 7% во влажных и 8,3% M в высушенных при 110°. Измельченные семена смешивают с песком, смесь растирают в ступке и экстрагируют M, очищ. гексаном в аппарате Сокслета, получая после сушки Na_2SO_4 и отгонки р-рителя (в атмосфере CO_2) M красного цвета с $n^{20}D$ 1,4770, d^{20} 0,914, кислотным числом 5,97 (сразу после экстракции), гидроксильным числом 11,9, коэф. омыления 186,8, йодным числом 152,3, родановым числом 96,0, диеновым числом 0. На основании полученных аналитич. данных определен состав жирных к-т (в %): насыщ. к-т 11,6, олеиновой к-ты 26,65, линолевой к-ты 34,72, линоленовой к-ты 27,03. Спектрофотометрически обнаружено незначительное кол-во к-т с тремя и четырьмя двойными связями. И. Гонсалес

12642. Содержание линолевой кислоты в льняном масле. Микуш (Zum Linolsäure-Gehalt des Leinöls. Mikusch J. D. von), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1957, **59**, № 3, 177 (нем.)

Указано, что вопреки данным Яки (см. РЖХим, 1957, 62312) льняное масло не содержит изолинолевой к-ты. А. Войцеховская

12643. Тунговое масло и возможности его аналитического контроля. I. Йодное число тунгового масла и его смесей с льняным маслом. Рейс-Майерхоффер (L'olio di tung e il suo controllo analitico. I Nota: Il N. iodio dell'olio di tung e di sue miscele con olio di lino. Reis Mayerhoffer C.), Olearia, 1957, **11**, № 3-4, 55—58 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Исследована возможность обнаружения льняного масла, как примеси в тунговом, с помощью определения йодного числа. Рекомендуется применять большой избыток реактива Вийса. Н. Туркевич

12644. Сравнительная оценка пальмового и оливкового масел. Волсре-ди-Алмейда (Sôbre a se-

melhança dos óleos de patauá e de oliva sua diferenciação. Wohlers de Almeida Maria Elisa), Rev. brasil. quím., 1957, 43, № 256, 217—220 (порт.; рез. англ.)

Масло (М) из плодов *Oenocarpus bataua* по органолептич. свойствам и хим. составу близко к оливковому маслу, за исключением содержания сквалена. В 60 образцах оливкового масла найдено кол-во сквалена (*мг* в 100 *г* масла) 300—635, в М 6—17.

А. Емельянов

12645. **Необходимые предосторожности при точном определении кислотности оливкового масла в заводских условиях. Буссе** (Précautions indispensables pour la determination correcte de l'acidite de l'huile d'olive en usine. Bousser Robert), Bull. afric., 1956, **11**, № 107, 7—8 (франц.)

Кислотность оливкового масла (М) может в значительной мере колебаться в зависимости от присутствующих в М примесей. Так М, имевшее по анализу 0,72% к-т, после фильтрования имело 0,57% к-т, а содержание к-т в отфильтрованном осадке 1,57%. В зависимости от характера р-рителя и времени его взаимодействия с М одна и та же проба М содержала 4,68—5,83% к-ты. Рекомендовано определение содержания к-т производить титрованием 0,1 н. щелочью 10 *г* М предварительно профильтрованного и растворенного в нейтрализованной смеси из 25 *мл* спирта + 25 *мл* эфира.

В. Мазюкевич

12646. **Кондуктометрический метод определения мыла в рафинированном растительном масле. Гофф, Блакли** (A conductivity method for the determination of soap in refined vegetable oil. Goff Howard, Jr, Blachly E. E.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1957, **34**, № 6, 320—323 (англ.)

Описаны методы: 1) кондуктометрич. титрования и 2) определения электропроводности, испытанные при колич. определении мыла в рафинированном растительном масле. 1) 5—50 *г* образца экстрагируют 5 порциями (по 25 *мл* каждая) изопропилового спирта с дистил. водой (1 : 1). К соединенным вместе экстрактам добавляют избыток 0,02 н. HCl и измеряют электропроводность (Э) р-ра. Добавляют затем небольшими кол-вами 0,1 н. NaOH, измеряя Э после каждого добавления. Конец титрования устанавливают графически, нанося на абсциссу величины Э, на ординату — кол-ва NaOH. Параллельно проводят слепое титрование. Кол-во олеата натрия (γ/*г*) = $(B-A) \times N \times 304 \times 1000$/вес образца, где B — *мл* NaOH в слепом опыте, A — *мл* NaOH при титровании образца, N — титр NaOH, 304 — мол. вес олеата натрия. 2) 100 *г* образца обрабатывают в течение 4 мин. в экстракторе тетраметилсвинцом с водой (100 *мл* с миним. сопротивлением 40 000 *ом* при 30°), отстаивают 4 мин. Определяют Э водн. слоя и по калибровочной кривой устанавливают кол-во олеата натрия (в γ/*г*). Приводятся три калибровочных кривых для определения мыла в масле в кол-вах (в γ/*г*): 0—100, 100—1000 и 1000—5000, а также результаты опытов по уточнению условий анализа.

А. Емельянов

12647. **Рафинация пищевых масел: ее отрицательное влияние на качество, физиологическую и пищевую ценность масел. Франсуа** (Le raffinage des huiles alimentaires: ses répercussions éventuelles sur leur qualité, leur valeur nutritive et sur la santé publique. Francois M.-Th.), Inds aliment. et agric., 1956, **73**, № 11, 807—808 (франц.)

При гидратации масел (М) и жиров, наряду со слизями, не имеющими биологич. значения, удаляются фосфоаминолипиды — в-ва, из которых формируются соединения, имеющие большое влияние на метаболизм жиров, родственные метионину, благоприятно действующему на работу сердца. Образующиеся в процессе нейтр-ции мыла адсорбируют витамин A из рыбьих жиров и провитамины из оливкового и пальмового масла. Отбельные земли поглощают каротины, хлорофиллы, флавоны, т. е. пигменты, родственные витаминам. Процессы рафинации М могут быть сокращены при должном внимании ко всем предыдущим стадиям маслодобывания: сбору семян, их хранению и методам получения масел. После рафинации в М целесообразно добавлять очищенные лецитин и кефалин.

В. Мазюкевич

12648. **Оборудование и работа завода по рафинации соевого масла с применением уксусного ангидрида для удаления гидрофильных веществ. Майерс** (Design and operation of a commercial soybean — oil refining plant, using acetic anhydride as a degumming reagent. Myers Noel W.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1957, **34**, № 3, 93—96 (англ.)

Обычной гидратацией водой не удается извлечь $>90\%$ лецитина из соевого масла. Однако предварительное добавление к неочищ. соевому маслу небольшого кол-ва ($\sim 1\%$) $(CH_3CO)_2O$ и последующая гидратация водой позволяют выделить из масла 100% лецитина при 66—68%-ной конц-ии нерастворимого в ацетоне в-ва. Гидратированное масло можно промывать, отбеливать и дезодорировать без предварительной обработки NaOH. Полученный при этом конечный продукт по запаху, вкусу и стойкости не уступает маслу, подвергнутому обычной щел. рафинации, но содержание в нем свободных жирных к-т несколько более высокое ($\sim 0,25\%$ вместо $\sim 0,05\%$). По указанному способу работает (с 1956 г.) рафинационный з-д, использующий двойное центрифугирование: первое — для удаления лецитина и второе — для удаления промывной воды из масла. Выход лецитина на 0,32% выше, чем при обычной гидратации. Недостатки способа: необходимость бо́льшего внимания процессу дезодорации, усложнения при обработке масел с несколько повышенной цветностью, корродирующее действие реагента и в связи с этим необходимость применения нержавеющей стали 316 для оборудования и трубопроводов.

Г. Фрид

12649. **О растворимом в ацетоне веществе хлопковых мяток. Кинг, Фрамптон, Олтшул** (Note on acetone-soluble material in cottonseed meals. King W. H., Frampton Vernon L., Altschul A. M.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1957, **34**, № 5, 247—249 (англ.)

Кормление птицы шротом с содержанием $\geqslant 0,01\%$ «свободного» госсипола (I) может привести к обесцвечиванию яиц. Вопросу о природе «свободного» I (в-ва, реагирующего с анилином и извлекаемого из мятки водн. ацетоном) придается большое значение. Особенно важен вопрос о природе следов «свободного» I в жмыхах и шротах. Разработана методика выделения I из 70%-ного ацетонового экстракта шрота. 0,5000 *г* шрота перемешивают с 50,00 *мл* 70%-ного водн. ацетона и стеклянными бусинками. В делительной воронке к 25,00 *мл* отфильтрованного р-ра добавляют 25,00 *мл* бензола, встряхивают 2 мин. и добавляют 25 *мл* воды, содержащей 0,05—0,10 *г* $Na_2S_2O_4$. Смесь снова встряхивают 2 мин. Последняя операция проводится еще 3 раза. Бензольный слой отделяют, фильтруют в маленькую делительную воронку, 3 раза промывают водой, порциями по 10 *мл*, еще раз фильтруют и кол-во I определяют спектрофотометрически.

В. Белобородов

12650. **Промышленное использование рисовых отходов. XII. Нейтрализация масла, экстрагированного из семени, при помощи древесных смол — ионообменников. Гомес-Фабра, Колом-Писа, Лафуэнте-Ферриольс, Примо-**

Юфера (Aprovechamiento industrial de los subproductos del arroz. XII. Sobre un proceso de desacidification de acite de germen con resinas cambiadoras de aniones. Gómez Jose Luis, Colom Pizá Juan, Lafuente Ferriols Bernardo, Primo Yúfera Eduardo), An. Real. soc., española fis. y quim., 1955, **B51**, № 4, 291—300 (исп.; рез. англ.)

Для снижения кислотности масла предлагается применение ионообменных древесных смол. Непосредственная обработка масла дает худшие результаты, чем обработка спирт. р-ра. Спирто-масляная эмульсия пропускается через ряд разделенных пустыми пространствами слоев смолы, находящихся в противоточной насадочной колонне. Частицы смолы разрушают эмульсию и одновременно адсорбируют свободные жирные к-ты, содержание которых снижается с 10% до 0,2%. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 46527. В. Машкин

12651. Получение жира и кормовой муки на линии вакуум-аппаратов Антарктической китобойной флотилии «Слава». Гусев А. И., Рыбн. х-во, 1957, № 5, 51—55

Описаны усовершенствования режима обработки гладкого сала китов в вакуумных котлах. Технологич. схема: измельчение гладкого сала до консистенции фарша → вытопка жира под вакуумом → отсасывание жира от шквары → прессование шквары на шнековых прессах для отжима остатка жира (подпрессового) → отстой жира и сепарация. Содержание жира в шкваре после отсоса 40—50%. Прессованием шквары на шнековых прессах получается 7—9% (от загруженного сырья) подпрессового жира с 2—5% нежировых примесей. Отжатая шквара (жом) измельчается в сальную муку (выход 9—12% от веса сырья) и содержит 85% плотного остатка, ⩽10% жира и до 5% влаги. Г. Фрид

12652. Изучение возможностей использования жира печени глубоководных акул. VIII. Содержание углеводородов в жире печени «Kindenzame» *Centrophorus sp.* **IX. Связь между содержанием углеводородов в жире печени самца** *Centroscymnus owstoni* **Garman и весом его молок. X. Связь между содержанием углеводородов, удельным весом, показателем преломления и количеством неомыляемых веществ в жире печени глубоководных акул. XI. Содержание витамина А и молекулярная дистилляция жира печени глубоководных акул. Хигаси, Канэко, Сугии** (深海産鮫類肝油の利用に關する研究. VIII. キンデンザメ（仮稱） *Centrophorus sp.* 肝油の炭化水素含量について. IX. ユメザメ (*Centroscymnus owstoni* Garman) の雄の肝油中の炭化水素含量と精巣の重量との關係について. X. 諸種の深海産鮫類肝油の炭化水素含量並に深海産鮫類肝油の比重, 屈折率及び不鹸化物含量と炭化水素含量との關係について. XI 深海産鮫類肝油のビタミン A 含量とその分子蒸溜に就て. 東秀雄, 金子德五郎, 杉井麒三郎), 日本水產學會誌, Нихон суйсан гаккайси, Bull. Japan. Soc. Scient. Fisheries, 1954, **20**, № 7, 625—626; 627—632; 633—640; 1955, **21**, № 6, 448—453 (японск.; рез. англ.)

VIII. Проведено исследование жира, полученного из печени указанной акулы. Охарактеризованы целый жир и его неомыляемая часть. Найдено, что содержание углеводородов выше, чем у других видов, за исключением «Aizame» *Centrophorus p.* О. Сладкова

IX. На основании исследования 30 образцов установлено, что молоки составляют 1,44% от веса акулы, в них содержится 0,38% жира, в котором находится 6,16% углеводородов. Связи между весом молок и содержанием углеводородов в жире печени не найдено.

X. Исследованием образцов жира печени различных видов акул установлены следующие эксперим. зависимости: $x = 1773{,}2 - 1960\ t_1$; $x = 3418{,}8\ t_2 - 4991{,}9$; $x = 1{,}266\ t_3 - 28{,}7$, где x — содержание углеводородов в жире в %, t_1 — уд. вес (d_4^{15}); t_2 — показатель преломления ($n^{40}D$), t_3 — содержание неомыляемых в %. А. Емельянов

XI. Показано, что наибольшее кол-во витамина А содержится в жире печени акул вида *Sumniosus pacificus* (Ondenzame) и *Heteroscymmus longus* (Kaeruzame). Мол. дистилляцией хорошо разделяются углеводороды (2—7-я фракции, т. кип. 140—230° для *Heteroscymmis*) и витамин А (9—10-я фракции, т. кип. 250—290°). Кол-во витамина А в получающихся концентратах его увеличивается при мол. дистилляции жира печени *Centrophorus sp.* (Aizame), *C. owstoni* (Lumezame), *C. sp.* Kindenzame и смеси жиров печени различных видов акул соответственно на 23, 7, 21 и 38%. Часть VII см. РЖХимБх, 1957, 21430. О. Сладкова

12653. Определение жира в экстракте китового мяса. Бентеруд (Bestemmelse av fett i hvalkjøttekstrakt. Benterud A.), Norsk hvalfangst-tidende, 1956, **45**, № 9, 511—512 (норв., англ.)

Для специфич. условий китобойных судов разработан объемный метод определения содержания жира (Ж) в экстракте (Э) китового мяса. Э содержит 0,01—0,1% Ж (на сухое в-во). 100 *г* Э (70—80% сухих в-в) отвешивают в чашечку, при перемешивании добавляют 20 *мл* конц. HCl. Нагревают на водяной бане 15 мин.; после охлаждения добавляют 50—60 *мл* воды и 80—90 *мл* этилового спирта, переносят в делительную воронку, вливают 50 *мл* спирта и 50 *мл* петр. эфира (т. кип. 40—60°), энергично встряхивают 1 мин. После разделения повторяют экстракцию с теми же кол-вами р-рителя. Соединив вытяжки вместе, 5—6 раз промывают (порциями по 10 *мл*) водой. При образовании эмульсии добавляют немного спирта. Р-ритель отгоняют на водяной бане, в конце под вакуумом. В колбу с остатком добавляют 0,1 н. спирт. р-р едкого KOH (10 *мл* для стандартного Э, содержащего 0,1%), 10—20 *мл* спирта (нейтр. по фенолфталеину) и, вставив в горло маленькую стеклянную воронку, нагревают на водяной бане, охладив, титруют 0,1 н. HCl. Процент Ж китового мяса $(b - a)/37$, a — кол-во *мл* 0,1 н. HCl, израсходованной на титрование исследуемой пробы; b — кол-во *мл* 0,1 н. HCl, израсходованной в холостой пробе; 37 — число омыления Ж китового мяса, выраженное в *мл* 0,1 н. р-ра KOH на 1 *г* Ж. В. Мазюкевич

12654. Изучение природы изменения цвета рыбьих жиров. XI, XII, XIII. Нонака (魚油の油燒に關する研究. XI, XII, XIII. 野中順三九), 日本水產學會誌 Нихон суйсан гаккайси, Bull. Japan. Soc. Scient. Fish., 1956, **21**, № 12, 1244—1247; 1248—1249; 1250—1252 (японск.)

XI. Изучены свойства и изменения окраски 19 чистых карбонилсодержащих к-т (К), которые обусловливают, по мнению автора, изменение окраски рыбных жиров. К обрабатывали щелочью и затем минер. к-той. Результаты исследования подтвердили предположение, выдвинутое автором (см. часть X), о зависимости изменения окраски от присутствия К, образующихся при самоокислении. Отмечено, что присутствующие в рыбьем жире К имели число атомов C < 5.

XII. Изучено применение хроматографии на бумаге для разделения 2,4-динитрофенилгидразонов К, возникающих в рыбьем жире при самоокислении. Применяя в качестве р-рителя смесь гексана, ... CH_3COOH и ксилола (5 : 1 : 3), удается получить ...

...пятна гидразонов. Колебания R_f не больше, чем для нейтр. карбонильных соединений. Значения R_f (при 25°) для к-т: пировиноградной 0,41; глиоксилевой 0,07; для полуальдегидов к-т: янтарной 0,44; глутаровой 0,55; адипиновой 0,60; азелаиновой 0,63; себациновой 0,66; 9,10-оксикетостеариновой 0,75 и 9,10-дикетостеариновой (I) 0,52.

XIII. При продолжении изучения причин изменения окраски рыбьих жиров установлено в них присутствие полуальдегидов к-т азелаиновой, себациновой и I. Указано, что частичной причиной окраски жиров может служить присутствие этих соединений, а также и соответствующих нейтр. альдегидов. Однако чистая I, присутствие которой в масле доказано, при обработке щелочами темнеет, но цвет снова возвращается при подкислении, и поэтому присутствие дикетонасыщ. к-т не может служить причиной устойчивого изменения цвета рыбьих жиров. Часть X см. РЖХим, 1957, 64969. Н. Соловьева

12655. Реакции жиров с кислородом. XX. Последние достижения в области самоокисления метилолеата и других мононенасыщенных жиров. Суэрн, Колман (Reactions of fatty materials with oxygen. XX. Recent developments in the autoxidation of methyl oleate and other monounsaturated fatty materials. Swern Daniel, Coleman Joseph E.), J. Amer. Oil Chemists Soc., 1955, **32**, № 1, 700—703 (англ.)

Обзор работ в области окисления метилолеата и других мононенасыщ. жирных в-в (приготовление и характеристика гидроперекисей, механизм, кинетика и вторичные продукты окисления). Из рассмотрения литературных данных сделаны следующие выводы: 1) гидроперекиси основные, но не единственные продукты самоокисления, 2) гидроперекиси, полученные из метилолеата, в основном, если не нацело, имеют трансконфигурацию, 3) α,β-ненасыщ. карбонильные в-ва — наиболее важные вторичные продукты самоокисления. Библ. 73 назв. Часть XIX см. РЖХим, 1957, 73066. И. Вольфензон

12656. Низшие эфиры галловой кислоты как противоокислители для предотвращения прогоркания растительных масел. Бэлэнеску, Попеску, Стэнкулеску (Esterii inferiori ai acidului galic, antioxidanţi, pentru impiedicarea rincezirii uleiurilor vegetale. Bălănescu Gr., Popescu Ov. Stănculescu C.), Lucrările inst. cercetări aliment., 1957, **1**, 97—124 (рум.; рез. русск., франц.)

Исследовано противоокислительное действие в подсолнечном масле метилового, этилового, *н*-пропилового и изобутилового эфиров галловой к-ты, приготовленных взаимодействием 1 моля галловой к-ты, 9 молей соответствующего спирта, 0,5 молей H_2SO_4 уд. в. 1,84 (кипячение 7 час. с выходом 65—68%). Оптимальная конц-ия эфиров 0,15%, противоокислительное действие увеличивается по ряду: этилгаллат > метилгаллат > *н*-пропилгаллат > изобутилгаллат. Добавление к маслу лимонной к-ты значительно не меняет противоокислительного действия эфиров. Органолептич. свойства масла не изменяются. Результаты представлены графически. А. Марин

12657. Сравнительная оценка активности противоокислителей для жиров. Эверсон, Миллер, Куоккенбуш (Comparison of antioxidants for fats on an equivalent molar basis. Everson C. W., Miller G. J., Quackenbush F. W.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1957, **34**, № 2, 81—83 (англ.)

Для сравнительной оценки активности противоокислителей (ПО) предложен пирокатехинный фактор (ПФ), представляющий собой отношение активности исследуемого ПО к активности пирокатехина (I), причем оба ПО взяты в эквимолярных кол-вах. Для этого 500 μмолей I или 250 μмолей нордигидрогуаретовой к-ты растворяют в свежеперегнанном этиловом спирте и р-р доводят до 50 *мл*. Затем 5 *мл* этого р-ра добавляют к 50 *г* свиного жира (Ж), который предварительно отбеливают, дезодорируют и обезвоживают. Обезвоживание проводят нагреванием 1,5 *кг* Ж с 250 *мл* бензина при 145° в течение 2 час. или при 100°— 6 час. Бензин удаляют дистилляцией, Ж охлаждают до 50°, переносят в 500-*мл* колбу с пробкой и хранят при —20°. Обработку Ж проводят в токе N_2. ПО и Ж перемешивают, отгоняют спирт под вакуумом нагреванием смеси до 80° в течение 10 мин. Автоматич. пипеткой переносят по 0,2 *г* смеси в 20 микростаканчиков и в закрытых чашках Петри помещают в воздушную печь при 100 ± 1,5°. Через определенные промежутки времени вынимают одну или несколько чашек, в которых определяют перекисные числа. ПФ = $(I_a - I_o)/M(I_e - I_o)$, где I_o — индукционный период чистого Ж; I_e — индукционный период Ж, содержащего в 1 *г* 1 μмоль I; I_a — индукционный период Ж, содержащего определяемый ПО. M — конц-ия ПО (μмоль/*г*). Индукционный период — время, в течение которого перекисные числа достигают определенного числа (20). И. В.

12658. Практические указания по расщеплению жиров и дистилляции жирных кислот. Гарриг (Aspects pratiques de la scission des corps gras et de la distillation des acides gras. Garrigue J. R.), Rev. franç. corps gras., 1957, **4**, № 7, 365—371 (франц.)

Классификация и предварительное испытание жирового сырья, обработка его перед расщеплением, способы расщепления в зависимости от характера сырья, обработка перед дистилляцией, дистилляция, обработка жирных к-т после дистилляции. А. Е.

12659. Прямая переэтерификация свиного жира. Плацек, Холман (Directed interesterification of lard. Placek Chester, Holman George). Industr. and Engng Chem., 1957, **49**, № 2, 162-169 (англ.)

Процесс состоит в выдержке расплавленного жира при т-ре выше т-ры плавления в присутствии катализатора, состоящего из сплава (K + Na). Полтора года тому назад в Цинциннати (Огайо) по непрерывному способу прямой переэтерификации пущена установка большой производительности, с автоматич. управлением. Получаемый продукт в противоположность обычному свиному жиру имеет широкий диапазон пластичности и расплавляется в большом температурном интервале, не уступая по качеству растительным шортенингам. В. Мазюкевич

12660. Взаимодействие метилового эфира α-элеостеариновой кислоты с уксуснокислой ртутью. Планк, О'Коннор, Голдблатт (Reaction of methyl alpha-eleostearate with mercuric acetate. Planck Ralph W., O'Connor Robert T., Goldblatt Leo A.), J. Amer. Oil Chemist's Soc., 1956, **33**, № 8, 350—353 (англ.)

Изучалось взаимодействие метилового эфира α-элеостеариновой к-ты, полученного алкоголизом тунгового масла абс. метиловым спиртом в присутствии щел. катализатора (2 *кг* масла, 4 *л* CH_3OH, 6 *г* Na). Эфир подвергали 3-кратному вымораживанию при —65, —70° из р-ра CH_3COCH_3, содержащего уксуснокислую ртуть. Продукты (П) с наибольшим содержанием Hg, доходящим до 27%, получались в результате р-ции, идущей в течение нескольких дней при 10°. Однако они не стабильны и постепенно разлагаются с образованием Hg и $Hg_2(OOCCH_3)_2$. Это вязкое светло-желтое масло, нерастворимое в петр. эфире, растворимое в спирте, эфире, CCl_4. П не яв-

ляются индивидуальными в-вами, содержат 2 и более атомов Hg. Видоизмененный хроматографич. метод Марвел-Ранда показывает, что общее кол-во ацетоксигрупп 22,2%, из которых 10,3% присоединены к Hg и 11,9% к С-атому. При нагревании П со спирт. KOH все двойные связи регенерируются. Максимум поглощения при 233 *mμ* и ИК-спектр (максимум 10,3 μ) указывают, что 65% молекул имеет сопряженную *транс-*, *транс-*систему. Н. Соловьева

12661. Жидкие парафины нормального строения как сырье для синтеза жирных кислот. Цысковский В. К., Щеглова Ц. Н., Небылова Е. М., Химия и технол. топлива, 1956, № 6, 9—14

В присутствии гомог. катализатора — нафтената Mn (0,03 вес.%) проводилось окисление по непрерывному методу двух образцов жидких парафинов, из нефтей 2-го Баку (в основном углеводороды C_{12}—C_{22}). Содержание *н*-парафиновых углеводородов в 1-м образце 94,4%, во 2-м 81,6%. Условия окисления: 130°, время пребывания углеводородов и продуктов окисления в зоне р-ции 12 мин.; кол-во оксидата, циркулирующего в системе, 643 *г/час*; кол-во продукта в зоне окисления 130 *г/час*; линейная скорость воздуха 0,07 *м/сек;* общая продолжительность опыта 24 часа. Эти условия обеспечивали непрерывный вывод образовавшихся карбоновых к-т из зоны р-ции с любой выбранной скоростью, при непрерывном возвращении нейтр. продукта на дальнейшее окисление. С повышением конц-ии *н*-парафинов в сырье увеличивается коэф. использования и заметно улучшается состав дистил. к-т. Выход мыловаренной фракции жирных к-т состава C_{10}—C_{20} для 1-го образца 55,45%, для 2-го 37,4%. Состав дистил. к-т (в %), соответственно: C_5—C_9 22,15 и 34,6%; C_{10}—C_{15} 47,35 и 38,4%; C_{16}—C_{20} 30,5 и 27,0. Б. Энглин

12662. Некоторые новые положения по технологии пластификации жиров и производства маргарина. Луотти (Quelques aspects nouveaux de la technologie de la plastification des matières grasses et de la fabrication de la margarine. Luotti Edoardo), Oléagineux, 1957, **12**, № 3, 147—150 (франц.)

12663. Модифицированный дилатометр для быстрого определения количества «твердой фракции» в жирах. Тисдейл, Свардал (A modified dilatometer for fast evaluation of «Solids content» in fats. Teasdale B. F., Svardal R.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1956, **33**, № 2, 78—80 (англ.)

Пробка дилатометра имеет оттянутый нижний конец, глубоко входящий в утолщение прибора, куда помещают жир. Даже при навеске в 9 *г* последний распределяется вокруг пробки слоем не толще 3—4 *мм*. Необходимое для отсчетов время выдержки прибора при различных т-рах (обычно 100 мин.) сокращается в 2—3 раза. Навеска жира может быть уменьшена до 6 *г*. В. Мазюкевич

12664. Карнаубский воск и воск «KPS». Заппер (Carnauba wax vs. wax «KPS». Sapper Wolfgang), Soap and Chem. Specialties, 1956, **32**, № 5, 172—174 (англ.)

Указано, что в твердых воскообразных покрытиях для полов, линолеума и т. п. искусств. воск (В) «KPS» может применяться как замена растительного карнаубского воска. При испытании в консистентометре Хёпплера оба В дают сходные характеристики по эластичности и деформации под действием нагрузки. Оба В при введении в эмульсии дают одинаковый результат по смачивающему действию, покрытию поверхностей и по высыханию. Состав эмульсий с применением «KPS» более простой. Наилучшая рецептура (в вес. ч.): 10,0 «KPS», 2,0 растворимых воскообразных смол, 1,0 олеиновой к-ты, 1,2 морфолина, 85,8 воды. Преимущества «KPS»: однородность состава, отсутствие посторонних в-в, требующих рафинации, неизменяющаяся стоимость. В. Мазюкевич

12665. Мексиканское растение *Euphorbia cerifera* и получаемый из него воск. Ходж, Сайнит (The Mexican Candelilla plant and its wax. Hodge W. H., Sineath H. H.), Econ. Bot., 1956, **10**, № 2, 134—15[illegible] (англ.)

В засушливых зонах Мексики и прилегающей к ним части Техаса произрастает дикое растение *Euphorbia cerifera*, в коре которого имеется так называемый канделильский воск (В). Для извлечения В в котлы с кипящей водой бросают охапки стеблей и добавляют на каждые 45 *кг* сырья по 3,6 *кг* H_2SO_4. В, собирающийся сверху, снимают; выход 2%. Рафинация В производится на заводах. Свойства В зависят от свойств сырья и методов получения и колеблются в пределах: т. пл. 63,8—67,7°, число омыления 64,9—108, йодное число 5—36, d_{15} 0,9473—0,9920. В применяется как заменитель пчелиного и карнаубского восков. Недостатком В является повышенное содержание смол. В Мазюкевич

12666. Уход за полами. Бернер (Trends in floor maintenance — resilient surfaces. Burner Albert J.), Soap and Chem. Specialties, 1957, **33**, № 1, 77, [illegible] 81 (англ.)

Рассматриваются сравнительные качества мастик для полов из водн. эмульсий восков и смол. Обсуждаются вопросы трудовых затрат и организации работ по уходу за полами в помещениях с большими площадями. С. Светов

12667. Чистка полов. Уэгст (Cleaning floor coverings. Wegst Walter F.), Mod. Sanit., 1956, [illegible] № 9, 19—20, 37 (англ.)

Практич. советы по уходу за полами. С. Светов

12668. Химическое и физическое строение восков. Ивановский (Chemischer und physikalischer Aufbau der Wachse. Ivanovszky L.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1957, **83**, № 21/1, 633—636 (нем.)

Обзор развития науки о восках и об их строении. Г. [illegible]

12669. Производство мыла. Харди (Manufacture of soap. Hardy Walter), Amer. Perfumer and Arom., 1957, **69**, № 4, 53—54 (англ.)

Указано на преимущества туалетного жирового мыла перед синтетич. моющими средствами (свойства, более низкая цена). Ф. Невол[illegible]

12670. Изменения в производстве поверхностноактивных агентов. Смит (The changing scene in surface-active agents. Smith R. L.), Manufact. Chemist, 1957, **28**, № 6, 281—284 (англ.)

Исходное сырье, массовые и спец. продукты, [illegible] фолиты, направление развития спец. моющих средств. А. Вавил[illegible]

12671. Современные моющие средства. Харвуд (Modern detergents. Harwood F. Courtney), J. Roy. Soc. Arts, 1957, **105**, № 5003, 467—484 (англ.)

История развития моющих средств (МС), основные представления о моющем процессе, краткая характеристика отдельных классов синтетич. МС. Указано на возникшую проблему очистки сточных вод, содержащих синтетич. МС. Ф. Невол[illegible]

12672. Промышленность синтетических моющих средств Австралии. Страссер (Industries dependent the chemical industry. The synthetic detergent industry in Australia. Strasser Peter H. A.), Proc. Roy. Austral. Chem. Inst., 1957, **24**, № [illegible] 85—90 (англ.)

12673. Поверхностноактивные вещества в Америке. Пасифико, Ионеску (How and where the Americans use surface-active agents. Pacifico C., Ionescu M. E.), Manufact. Chemist, 1956, **27**, № [illegible] 460—465 (англ.)

12674. **Детергенты на основе сахара. Маллоус** (Sugar-based detergents. Mallows J. H.), Drug and Chem. Exports, 1957, **18**, № 207, 31—32 (англ.)

12675. **Оксиалкиламиды жирных кислот. I. Химия и технология. Даттон, Рейниш** (Fatty acyl alkylolamides. 1. Chemistry and manufacture. Dutton K. R., Reinisch W. B.), Manufact. Chemist, 1957, **28**, № 3, 124—127 (англ.)

Общеупотребительные ацилалкилоламиды имеют одну из следующих структурных ф-л: 1) RCONHCHR′CHR″OH, 2) RCON(CHR′CHR″OH)$_2$, 3) RCON[(CHR′CHR″O)$_n$H](CHR′CHR″O)$_m$H, где радикалы R′ и R″ — H или CH_3, а RCO — радикал жирной к-ты (от капроновой, каприловой до олеиновой, стеариновой и бегеновой). Продукты 1-го класса имеют воскообразную консистенцию, нерастворимы в воде, но производные лауриновой и миристиновой к-т в сочетании с другими водорастворимыми синтетич. моющими средствами растворяются в воде. Эти соединения способствуют удалению загрязнений и повышению пенообразовательной способности алкилсульфатов и алкиларилсульфонатов. Алкилоламиды 2-го класса более растворимы в воде и обладают самостоятельным моющим действием. В алкилоламидах 3-го класса степень уравновешенности гидрофобной и гидрофильной частей молекулы может быть изменена присоединением различного кол-ва молекул окиси этилена к двум радикалам, связанным с атомом азота. Эти продукты используются как смачивающие в-ва и как эмульгаторы. Сульфированием алкилоламидов получают анионактивные моющие средства. Фосфорнокислые эфиры алкилоламидов обладают антистатич. эффектом при мытье синтетич. волокон.

Ф. Неволин

12676. **Аэрозольное средство для чистки. Терри** (The Jet-Spray Bon Ami story. Terry Daniel H.), Soap and Chem. Specialties, 1957, **33**, № 3, 48—51, 103 (англ.)

История разработки рецептуры, тары, внешнего оформления и внедрения на рынок универсального жидкого состава для чистки окон, зеркал, фарфора и т. п., выпускаемого в виде «аэрозоля». С. Светов

12677. **Рецептуры жидких синтетических моющих средств на основе алкилбензолсульфонатов. Пейн, Престон** (Formulating liquid detergents from alkyl benzen sulphonates. Payne J., Preston I. W.), Manufact. Chemist, 1956, **27**, № 12, 500—502 (англ.)

12678. **Вспомогательные моющие средства в моющем процессе. Нёйман** (Waschhilfsmittel im Waschprozeß. Neumann Gregor), Riechstoffe und Aromen, 1957, **7**, № 5, 147—152 (нем.)

Рассмотрены наполнители синтетич. моющих средств (сода, силикаты, бура, $NaHCO_3$, карбоксиметилцеллюлоза и полимерные фосфаты). Приведены рецептуры моющих средств: водосмягчающих для предварительной стирки, для стирки хлопчатобумажных и льняных тканей. Ф. Неволин

12679. **Добавки и наполнители для детергентов. Метцигер, Карабинос** (Detergent builders and additives. Metziger Max C., Karabinos J. V.), Sci. Counselor, 1956, **19**, № 1, 13—14, 28—29 (англ.)

Описаны функции различных неорганич. (силикаты, бораты, фосфаты) и органич. (крахмал, белки, смолы, альдоновая и глюконовая к-ты, красители, пенообразователи — амиды жирных к-т) в-в, входящих в состав моющих средств. С. Яворовская

12680. **Стабильность жидких моющих препаратов при низких температурах. Нод** (Stability of liquid detergents at low temperatures. Noad R. W.), Soap, Perfum. and Cosmetics, 1957, **30**, № 7, 705—708, 732 (англ.)

Рассматриваются факторы, влияющие на миним. т-ру, при которой жидкие анионактивные моющие препараты остаются стабильными (не расслаиваются) неопределенно долгое время, и меры к снижению этой т-ры. Одной из таких мер является удаление солей серной к-ты, которые содержатся во многих препаратах по условиям их произ-ва и не представляют ценности с точки зрения активности препарата. Кроме того рассмотрены 1) возможность частичной или полной замены катиона активной части препарата на катион, увеличивающий растворимость этой части, напр. Na на NH_4 и 2) добавка некоторых органич. соединений, напр. мочевины, спиртов, кетонов или органич. р-рителей. С. Светов

12681. **Эмульгаторы из группы гидрофильных, поверхностноактивных веществ. I. Эмульгаторы с ионогенной структурой. Стейскал, Свобода** (Emulgátory ze skupiny hydrofilních, povrchově aktivních látek. I. Emulgátory se strukturou ionogenní. Stejskal Josef, Svoboda Bohumil), Česk. farmac., 1956, **5**, № 8, 496—503 (чешск.)

Обзор. Источники сырья и технология получения некоторых анионактивных и катионактивных эмульгаторов. Я. С.

12682. **Эмульгаторы и растворители заграничных фирм.**— (Emulgatoren und Lösungsvermittler ausländischer Hersteller.—), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1957, **83**, № 8, 188 (нем.)

Приведены торговые названия 44 эмульгаторов и р-рителей в алфавитном порядке (на буквы A и B) с указанием хим. происхождения, типа (катионактивный, неионогенный) и применения. Г. Шураев

12683. **Удаление накипи. Сингер** (Problems in scale removal. Singer John J.), Soap and Chem. Specialties, 1956, **32**, № 9, 43—44, 173 (англ.)

Рассмотрены физ. и хим. способы удаления слоя накипи на стенках системы охлаждения автомобиля. Указано, что наиболее эффективными являются препараты, включающие поверхностноактивные в-ва, которые в дальнейшем должны получить еще большее развитие в связи с применением алюминия в произ-ве радиаторов и пайки свинцово-цинковыми сплавами, для которых р-ры к-т или щелочей являются сильно корродирующими. С. Светов

12684. **Усовершенствование метода определения моющей способности. Часть II. Исследование контролируемых переменных. Часть III. Смит, Тейлор** (Development of a detergent test.— Part II. A study of the controllable variables of the test. Part III. Smith W. B., Taylor A.), J. Soc. Cosmetic Chemists, 1955, **6**, № 4, 239—245; 1956, **7**, № 4, 413—417 (англ.)

II. Описана организация и методы вычисления результатов опытов по испытанию моющих средств (МС) при мытье тарелок в различных условиях.

III. При испытании различных МС в различной конц-ии при мытье тарелок, отличающихся кол-вами и качеством загрязнений, установлено отсутствие простой зависимости между конц-ией МС и кол-вом тарелок. Поэтому испытания следует производить в широкой области конц-ий. Влияние различных кол-в загрязнений на тарелках очень сложно. В случае уменьшения в 2 раза кол-ва загрязнений, состоящих из жира и муки, кол-во вымытых тарелок возрастало на 40%, в случае же загрязнений, состоящих из жира и яиц, кол-во вымытых тарелок возрастало при аналогичных условиях в 2 раза. При загрязнении тарелок только жиром кол-во вымытых тарелок почти не зависело от кол-ва жира на тарелке. Часть I см. РЖХим, 1957, 70352. Ф. Неволин

12685. **Сравнение поверхностной активности моноглицеридов из различных масел. Варма** (Comparative surface activity of monoglycerides from different oils. Varma K. Rama), Indian Soap J., 1957, 22, № 9, 191—194 (англ.)

Описано приготовление моноглицеридов из кокосового, арахисного и касторового масел. Приведены результаты стандартных испытаний их поверхностной активности. Установлено, что моноглицерид из кокосового масла имеет наибольшую поверхностную активность (поверхностное натяжение 0,25%-ной дисперсии в воде при 28° 24,19 *дин*) и хорошую смачивающую силу. А. Вавилова

12686. **Синергизм в процессе стирки, как функция моющего действия. К теории моющего действия. Витман** (Die Erscheinung der Synergie bei Waschvorgängen als Funktion der Waschwirkung. Ein Beitrag zur Theorie des Waschvorgangs. Wittmann Günther), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1957, 83, № 6, 126—127 (нем.)

Описаны основные явления, происходящие при стирке (изменение объема капиллярной системы, отличающееся уменьшением адсорбционного потенциала волокна; переадсорбция оказавшихся свободными гидрофобных концов отдельных молекул моющего в-ва с волокон ткани на загрязнения; стабилизация гидрофобных и гидрофильных концов молекул моющего в-ва). Указаны условия для выбора общей длины гидрофобного остатка. Выяснено влияние на процесс стирки размеров отдельных частиц загрязнений. Описано действие и влияние моющих щелочей при применении анионактивных моющих средств. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 73084. Г. Шураев

12687. **Зависимость между данными, полученными при помощи лаундерометра и электрической моющей машины для искусственно загрязненной хлопчатобумажной ткани. Намба, Хаяси, Футидзава** (人工汚染木綿布による Launder-Ometer 試驗と電氣洗濯機試驗との關連性について．纖波義郎，林靜三郎，淵澤豊造)，油脂化學協會誌， Юси кагаку кёкайси, J. Oil Chemists's Soc. Japan. 1955, 4, № 6, 12—16 (японск.)

12688. **Изучение факторов, влияющих на моющее действие. I. О натриевых мылах насыщенных жирных кислот. Намба, Хаяси, Футидзава** (洗滌力に寄與する要因の究研．第 1 報．飽和脂肪酸について．難波義郎，林靜三郎，淵澤豊造)，油脂化學協會誌， Юси кагаку кёкайси, J. Oil Chemists' Soc. Japan, 1955, 4, № 5, 12—18 (японск.)

12689 К. **Средства для стирки. Шмидтгаль** (Środki piorące. Szmidtgal Eugeniusz. Warszawa, Wydawn. Przem. Lekkiego i Spożywczego, 1955, 400 s., il., 34.10 zł) (польск.)

12690 П. **Удаление кислот из жиров и масел отгонкой в вакууме. Мории, Иноуэ, Итида, Сато, Кобори** (油脂類の眞空蒸溜脱酸法の改良．森井幸藏，井上和夫，市田肇，佐藤悦藏，小堀昇三) [日東化學工業株式會社， Нитто кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 4785, 3.08.54

Предварительную очистку рисового масла (М) с кислотным числом (КЧ) 70 производят нагреванием 100 ч. М в течение 15 мин. при 80° с 5% водн. р-ра $(COOH)_2$. Осадок удаляют и получают 98 ч. М, из которого отгонкой в вакууме при 250°/2 *мм* получают 31 ч. жирных к-т и 67 ч. М с КЧ 8. После щел. очистки и обработки отбельной глиной получают 50 ч. светлого нейтр. М. Е. Гаврина

12691 П. **Способ рафинации жиров и масел с высоким кислотным числом. Икэда** (高度酸性石鹼に依る高酸價油脂の精製加工法．池田佐喜男). Японск. пат. 7238, 4.11.54

Жир куколки шелкопряда с кислотным числом (КЧ) 100 медленно обрабатывают 20%-ным NaOH при 20°. Собирающееся в верхнем слое масло, отделенное от соапстока, имеет КЧ 52; его отделяют и обрабатывают 20%-ным NaOH при постепенном нагревании. Половину всего кол-ва NaOH, необходимого для доведения р-ции до конца, прибавляют через 2 часа при 50°, остальное кол-во — через 1 час при 75°. Мыло и масло разделяют, соапсток нагревают при 80—85° для отделения дополнительного кол-ва масла: обе масляные фракции соединяют, промывают водой и сушат. Получают 30% рафинированного масла. Мыло разлагают разб. минер. к-той и получают неочищ. жирные к-ты. Е. Гаврина

12692 П. **Способ рафинации соевого масла. Уэрли** (Soybean oil refining process. Werly Emil F.) [Pillsbury Mills Inc.]. Пат. США 2746867, 22.05.56

Способ рафинации соевого масла, пригодного для пищевых целей, состоит в том, что: 1) растворенные в масле фосфатиды (Ф) удаляются в процессе гидратации не полностью, а лишь частично до содержания их в конечном продукте 0,023—0,3% и, 2) за гидратацией непосредственно следует дезодорация паром при т-ре 204° и абс. давл. ~5 *мм* с оставлением в дезодорированном масле небольшого кол-ва свободных жирных к-т. Контроль гидратации осуществляют дозировкой воды для гидратации, поддержанием т-ры (от 49 до 82°), регулированием числа оборотов центрифуги при отделении выпавших Ф, а также регулированием скорости прохождения масла через центрифугу. Дезодорацию производят в дезодораторе из нержавеющей стали марки 316 при 107—135°. Как показали опыты, остаточное содержание в дезодорированном масле небольшого кол-ва свободных жирных к-т предотвращает, вопреки обычному мнению, реверсию запаха и вкуса. В этом же направлении проявляется и синергич. эффект при взаимодействии Ф и токоферола, остающегося при этом способе в масле в натуральном виде. Г. Фриц

12693 П. **Обезвреженный хлопковый соапсток. Пак, Гольдблатт** (Detoxified cottonseed oil foots. Pack Frank G., Goldblatt Leo A.) [United States of America as represented by the Secretary of Agriculture]. Пат. США 2746864, 22.05.56

Для обезвреживания хлопкового соапстока его подвергают нагреванию в закрытом сосуде до 99—100° в течение 1—3 мин. При этом содержание свободного госсипола в соапстоке снижается до < 0,02%. Нагревание соапстока может производиться периодич. или непрерывным путем в аппаратах из нержавеющей стали. Смешением 1—10 вес. ч. обезвреженного указанным способом хлопкового соапстока со 100 вес. ч. жмыховой или шротовой муки (хлопковой, соевой и т. д.), содержащей 0,5—3% неочищ. жира, получают кормовое средство, лишенное токсич. свойств. Г. Фриц

12694 П. **Извлечение растворителя из шрота в процессе экстракции жиров и масел. Тамаоки** (油脂の溶劑抽出殘粕より溶劑の回收法．玉置明善) [千代田化工建設株式會社, Тиёда како кэнсэцу кабусики кайся]. Японск. пат. 7237, 4.11.54

Соевый шрот, содержащий 30% гексана (I), пропускают через установку для удаления р-рителя со скоростью 1430 *кг/час*. Полученный шрот, содержащий 15% I, пропускают через ротационную сушилку. Содержание I в сухом шроте 0,05%. Сушку проводят следующим образом. Пропускают CO_2 со скоростью 76 *кг/час*, смесь паров I и CO_2 конденсируют с целью извлечения большей части I, пары I и CO_2 (со скоростью 50 *кг/час*) подают в нижнюю часть поглотительной башни, орошаемой со скоростью 100 *л/час* 3 л.

$H_2NCH_2CH_2OH$. Пары I отбирают из верхней части башни и охлаждают до —10° с целью извлечения I. Потери I составляют 0,3—0,4%. CO_2 улавливают и возвращают в цикл. Е. Гаврина

12695 П. **Метод вытопки животных жиров. Дюфо** (Process for rendering animal fats. Dufault Emmanuel J.) [Canada Packers Ltd]. Пат. США 2742388, 17.04.56

Непрерывный способ получения высококачеств. животных жиров без применения высоких т-р, в условиях, исключающих гидролиз, с одновременным получением белковой части, пригодной для пищевых целей, состоит в том, что жировую ткань, отделенную от туш, подвергают тщательному измельчению, сопровождающемуся разрушением оболочек жировых клеток. В чане с мешалкой, под вакуумом, в токе N_2, массу (М) прогревают 5—10 мин. при 32—60°, что обеспечивает удаление воздуха и исключает окисление жира. После этого М нагревают при 62—82° при атмосферном давлении в токе инертного газа, что приводит к выделению белков. Жир из М выделяют центрифугированием, а оставшийся в белковой части —прессованием. В. Мазюкевич

12696 П. **Молекулярная дистилляция рыбьего жира. Судзуки** (肝油の分子蒸溜方法の改良. 鈴木雄二). Японск. пат. 8015, 7.12.54

С целью повышения конц-ии витамина А производят мол. дистилляцию рыбьего жира в присутствии 0,01—0,1% силиконового масла. Е. Гаврина

12697 П. **Стабилизированные ненасыщенные соединения и стабилизаторы для них. Курт** (Stabilized unsaturated compositions and stabilizer therefor. Kuhrt Noel H.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2732386, 24.01.56

Взаимодействием HCl и HBr с этилендиаминтетрауксусной к-той получают хлориды и бромиды этой к-ты, которые обладают свойствами противоокислителей при добавлении в субстрат (0,0025—0,025%). Для получения устойчивых к окислению жиров и масел и продуктов переэтерификации их с многоатомными спиртами вводят в них 0,01% указанных хлоридов и бромидов. В. Мазюкевич

12698 П. **Метод получения моноглицеридов и аналогичных им соединений. Броко, Ван-Графейланд** (Method of making monoglycerides or the like. Brokaw George Y., Van Graafeiland Milton I.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2732387, 24.01.56

Продукт, содержащий до 80,1% моностеарата (МС), получают при переэтерификации хлопкового масла глицерином, взятым в кол-ве до 600 мол.% от масла. Процесс предложено вести в автоклаве в присутствии диоксана при давл. 9,8 *кг/см²*. В качестве катализаторов предложены гидроокиси металлов, в частности $Sr(OH)_2$. Т-ра р-ции 170—250°. Указано на возможность применения других полиатомных спиртов (вместо глицерина). В. Мазюкевич

12699 П. **Непрерывная этерификация жиров и масел. Кита, Мотонага, Хасэгава** (油脂類の連續式エステル化法. 木田進, 本永秀彥, 長谷川伊三郎). Японск. пат. 4932, 9.08.54

Кокосовое масло нагревают до 170° и в распыленном виде подают в верхнюю часть башни со скоростью 700 *г/мин*; в нижнюю часть башни подают перегретые (170°) пары CH_3OH со скоростью 2 *кг/мин*. CH_3OH и эфиры низших жирных к-т отделяют фракционированием. Непрореагировавшие глицериды высших жирных к-т и CH_3OH, собирающийся на дне, разделяют фракционированием и получают пищевое масло. Регенерированный CH_3OH возвращают в цикл. Е. Гаврина

12700 П. **Метод разделения жидких и твердых жирных кислот. Йокои, Фурукава** (液體脂肪酸と固體脂肪酸の分離法. 横井直, 古川正秀), [關東電化工業株式會社, Канто дэнка когё кабусики кайся]. Японск. пат. 5885, 14.09.54

Предлагается способ разделения твердых (ТК) и жидких к-т (ЖК), основанный на избирательном растворении ЖК в трихлорэтилене (I) или в азеотропной смеси I с метанолом при низких т-рах. Избирательное растворение заметно проявляется при т-рах от —10° до —40°, особенно при т-ре от —20° до —30°, так как растворимость олеиновой к-ты в I, напр. при —30°, составляет 48%, а стеариновой к-ты только 0,9%. Для разделения ТК и ЖК по данному способу необходимо применять затвердевшую смесь к-т и после обработки ее указанными р-рителями производить фильтрование также при низкой т-ре. Пример: 10 *кг* жирных к-т, полученных из животного жира (с йодным числом (ИЧ) ~ 46,3), охлаждают до —10°, разрезают на тонкие куски и вводят в 25 *кг* I, охлажденного до —30°, медленно перемешивают в течение 5 час., фильтруют при той же т-ре и выделяют из р-ра в I 5 *кг* ЖК с ИЧ 88,2. Осадок на фильтре промывают 7 *кг* I и получают 4,7 *кг* ТК с ИЧ 3,7. В. К.

12701 П. **Метод выделения эфиров с различной степенью ненасыщенности из жиров. Накамура, Фукэта, Ямада** (油脂より不飽和度の異るエステルの分取法. 中村三男, 更田卯一郎, 山田富司) [財團法人杉山產業化學研究所, Дзайдан Ходзин Сугияма Сангё кагаку кэнкюсё]. Японск. пат. 8287, 15.12.54

Смесь CH_3ONa (20 *г* Na и 500 *мл* CH_3OH), 400 *г* мочевины и 1 *кг* соевого масла с йодным числом (ИЧ) 137 оставляют на 3 часа при ~20°. Осадок отфильтровывают, обрабатывают горячей водой и получают 200 *г* метилового эфира с ИЧ 60. CH_3OH и $C_3H_5(OH)_3$ удаляют из фильтрата и при промывании остатка водой получают 800 *г* метилового эфира с ИЧ 156. Л. Антик

12702 П. **Способ отделения жирных кислот с двумя и более двойными связями от жирных кислот с одной двойной связью** (Procédé de séparation d'acides gras ayant deux doubles liaisons ou plus et d'acides gras ayant une seule double liaison) [N. V. Koninklijke Stearine Kaarsenfabrieken «Gouda — Apollo», N. V. Vereenigde Stearine Kaarsenfabrieken «Gouda — Apollo»]. Франц. пат. 1114818, 17.04.56

Нагревают при 120—300° (предпочтительнее при 175—250°) смесь жирных к-т (ЖК) или их сложных эфиров с малеиновым ангидридом (I), малеиновой или метакриловой к-той в пропорции 100—200 мол.%, рассчитанной по ЖК с двумя и более связями, в присутствии йода (II) или соединений, выделяющих II, в кол-ве 0,1—2,0% (предпочтительно 0,3—1,0%) к содержанию ЖК. Р-цию прекращают при превращении основного кол-ва ЖК с двумя и более связями в монопроизводные, после чего отделяют от них остаток ненасыщ. к-т дистилляцией или обработкой р-рителями. II или в-ва, выделяющие II, добавляют к смеси к-т с I, при достижении т-ры р-ции. После отделения продуктов конденсации, нагревают неизмененные ЖК или их сложные эфиры в присутствии II или соединений, выделяющих II с избытком I, подсчитанном по содержанию ненасыщ. ЖК в условиях, при которых ненасыщ. ЖК полностью (или почти полностью) конденсируются с I и неизмененные ЖК или их сложные эфиры отделяют дистилляцией от продуктов конденсации. ЖК в форме нелетучих сложных эфиров (напр., триглицеридов) подвергают конденсации, продукт р-ции омыляют перед дистилляцией и переводят переэтерификацией в летучие эфиры. Способ применяют к получению практически чистой олеиновой к-ты. А. Емельянов

12703 П. **Дезодорация жиров и масел. Оэда, Оэда** (油脂の脱臭法. 大條正義, 大條正克). Японск. пат. 7588, 18.11.54

100 *кг* рапсового масла (кислотное число 0,5, число омыления 170, йодное число 105) обрабатывают при 80° 0,4 *кг* отбельной глины. Продувают воздух в течение 1 часа и фильтруют масло. Фильтрат смешивают в смесителе с 10 *г* $NaHSO_3$, гомогенизируют, добавляя 30 *г* KBr в виде конц. водн. р-ра, выпаривают воду и отфильтровывают остаток. Получают 99,5 *кг* дезодорированного масла. Е. Гаврина

12704 П. Шортенинг, состоящий из свиного жира и липоидов. Кирс (Shortening comprising lard and lipins. Kiers Lucas). Пат. США 2733149, 31.01.56

Хлебо-булочные изделия должны длительно удерживать влагу, иметь устойчивый объем и хорошую структуру, что достигается добавлением животных липоидов. Ткань легких, поджелудочной железы, спинного мозга промывают, сушат под вакуумом при 38—65°, размельчают и экстрагируют вначале ацетоном, затем спиртом. Примерные рецептуры (в вес. ч.) шортенинга пастообразной консистенции: 1) 200 свиного жира, 12—20 смеси, состоящей из 10 липоидов, 40 воды, 7 стеариновой к-ты (I), 12 моно- и дистеаратов, 11 эфиров глицерина и гидрированного растительного масла; 2) 500 свиного жира, 3,09—5,15 липоидов, 2,19—2,92, I, 3,72—6,2 стеаратов, 3,57—5,95 эфиров глицерина; 3) 500 свиного жира и 3—5 липоидов. В. Мазюкевич

12705 П. Способ хлорирования органических веществ. Мюллер, Мюллер, Мюллер (Verfahren zum Chlorieren organischer Stoffe. Müller Heinrich, Müller Edith, Müller Agnes). Австр. пат. 182707, 25.07.55 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 17, 12022 (англ.)]

Высокомолекулярные органич. в-ва, напр. парафин или каучук, хлорируют Cl в присутствии органич. соединений, содержащих Cl, являющихся р-рителями для исходных и конечных продуктов, предпочтительно в присутствии гексахлорбутадиена (I). Напр., смесь 50 *г* парафина с т. пл. 52° и 100 *г* (I) хлорируют при 100—105°, облучая 300-*в* лампой. Через 5 час. получают 262 *г* реакционной массы, из которой отгонкой паром удаляют избыток (I). Получают 164 *г* хлорированного слегка желтого воскообразного в-ва, содержащего 69,5% Cl. Н. Фрумкина

12706 П. Способ омыления восков. Цутикава, Морита, Кубо, Исигаки (蠟類の鹸化方法. 土川平次郎, 森田千代松, 久保達男, 石垣明) [大洋漁業株式會社, Гайё гёгё кабусики кайся]. Японск. пат. 5884, 14.09.54

Смесь 135 *г* спермацетового масла, содержащего 35,6% неомыляемых, и 21,7 *г* KOH (в чешуйках) обрабатывают при 180° перегретым паром (до 300°) в течение 100 мин. Получают омыленный продукт, содержащий 34,9% высших спиртов. Е. Гаврина

12707 П. Очищающее средство (Reinigungsmittel) [Ciba A.-G.]. Швейц. пат. 298024, 16.06.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 16, 3760 (нем.)]

Очищающее средство, кроме моющего средства, содержит производное 4,4′-диаминостильбендисульфокислоты-(2,2′) или водорастворимую соль такой к-ты, напр. 4-[2″-этиламин-4″-хлор-1′,3″,5″-триазинил-(6″)-амино]-4′-[2‴-метиламин- 4‴-β-оксиэтиламин- 1‴,3‴,5‴-триазинил-(6‴)-амин]-стильбендисульфокислоту- (2,2′). Н. Фрумкина

12708 П. Моющее средство. Каваками (洗顔剤の製造法. 川上八十太) [株式會社川上研究所, Кабусики кайся каваками кэнкюсё]. Японск. пат. 8272, 15.12.54

267 *г* олеиламина обрабатывают при 120° 440 *г* $(CH_2)_2O$ при 7—10 *ат* в присутствии 0,5% Na_2CO_3-катализатора и получают 707 *г* полиоксиэтиленолеиламина. При р-ции последнего с 130 *г* 75%-ной молочной к-ты получают прозрачную пасту, используемую в качестве средства для мытья лица. Е. Гаврина

12709 П. Моющее средство. Хирао (固形又は粉末状洗剤製造法. 平尾子之吉) [再製樟脳株式會社, Сайсэй сёно кабусики кайся]. Японск. пат. 8686, 28.12.54

К смеси 10 ч. метилолеата, 0,4 ч. лед. CH_3COOH и 0,2 ч. $(CH_3CO)_2O$ по каплям добавляют 3 ч. H_3PO_4 (уд. в. 1,6), нагревают 2 часа при 50—70°, нейтрализуют Na_2CO_3 — $NaHCO_3$, отверждают добавлением 0,5 ч. Na_2SO_4 и 0,2 ч. карбоксиметилцеллюлозы и превращают в порошок. Е. Гаврина

12710 П. Пастообразный детергент. Хирао (糊状洗滌剤製造法. 平尾子之吉) [再製樟脳株式會社, Сайсэй сёно кабусики кайся]. Японск. пат. 8687, 28.12.54

25 ч. продукта р-ции олеиновой к-ты, $(CH_3CO)_2O$ и H_3PO_4, нейтрализованного щелочью, смешивают при 40—50° с 6 ч. Na_3PO_4, 2 ч. карбоксиметилцеллюлозы и 10 ч. воды, затем смешивают с высококипящей фракцией из 16 ч. камфарного масла и получают белую пасту. Е. Гаврина

12711 П. Детергент в виде аэрозоля. Такэи (噴霧質脱汚剤. 武井龍一) [東洋エアロゾイル工業株式會社, Тоё эарозоиру когё кабусики кайся]. Японск. пат. 7241, 4.11.54

Смесь, состоящую из 30% углеводородов (25% пропана, 40% бутана, 25% пентана и 10% гексана) и 70% эфира, применяют в качестве распыляющего в-ва для получения аэрозольного детергента. Е. Гаврина

12712 П. Соли полимеров винилпиридина с образующими мыла высокомолекулярными сульфокислотами и алкилсерными кислотами. Сейнер (Salts of vinylpyridine polymers with anionic soap-forming sulfuric and sulfonic acids of high molecular weight. Saner William Russell) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2717887, 13.09.55

Патентуется соль поли-α-, β- или γ-винилпиридина (или их гомологов, содержащих алкил с 1—4 атомами C в пиридиновом кольце) и одной из следующих к-т: алкилмоносульфокислоты или алкилсерные к-ты с 10—18 атомами C, алкилнафталинмоно- и -дисульфокислоты с 1—12 атомами C в алкильной группе и амиды высших жирных к-т, замещ. в амидной группе этилсульфокислотным остатком. Ю. Васильев

12713 П. Способ получения смачивающих и эмульгирующих средств и средств для чистки. Шмиц (Verfahren zur Herstellung von Netz-, Emulgier- und Reinigungsmitteln. Schmitz Adolf) [Th. Goldschmidt A.-G.]. Пат. ФРГ 944127, 7.06.56

Патентуется способ получения смачивающих и эмульгирующих средств и средств для чистки путем конденсации с окисью этилена (I) алифатич. спиртов с 10—18 атомами C. Около 1 моля спирта (напр. додецилового) конденсируют с ⩽4 молями I при 100° и нормальном давлении; из продукта р-ции перегонкой выделяют фракцию с 5—8 C_2H_4O-группами, а более низкокипящие фракции подвергают повторной конденсации. Пример. 930 *г* изодецилового спирта смешивают с р-ром 10 *г* натрия в 100 *г* этилового спирта. После отгонки этилового спирта в колбу с мешалкой при нагревании до 100° вводят 770 *г* I, которая полностью растворяется. Продукт р-ции нейтрализуют ~38 *мл* конц. HCl и выделившийся при этом NaCl отсасывают. После этого продукт р-ции подвергают фракционированной перегонке. Отбирают фракцию, переходящую при 1 *мм* рт. ст. между 86 и 183°. Для характеристики продукта определяют средний мол. вес и среднее содержание гидроксильных групп в молекуле. Е. Киселева

12714 П. Тиксотропные эмульсии. Шнейдеруэрт (Thixotropic emulsions. Schneiderwirth Her-

man J.) [Merck & Co., Inc.]. Канад. пат. 517881, 25.10.55

Водн. фаза включает суспензию щел.-зем. металла в виде нерастворимой фосфорной, углекислой или сернокислой соли и растворимую щел. соль лимонной к-ты. Последняя обязательно содержит аммоний в кол-ве, достаточном для придания тиксотропных свойств эмульсии (⩽5%). Другая фаза эмульсии состоит из не растворимых в воде смол, из растительных масел или жиров в кол-вах ⩾ 40%. В. Мазюкевич

См. также: Синтез жирных к-т 11201, 11202, 12183. Способ получения и очистки жирных к-т 12190. Изучение *цис-транс*-изомеризации в ходе полимеризации льняного масла 13077. Получение стабильного невысыхающего масла из высыхающих или полувысыхающих масел 13115. Улучшение качества высыхающих и полувысыхающих масел 13116

УГЛЕВОДЫ И ИХ ПЕРЕРАБОТКА

Редактор *М. С. Гарденин*

12715. **Развитие сахарной промышленности Черкасской области за послеоктябрьский период. Пароходько А. П., Милируд Б. Т.,** Сахарная пром-сть, 1957, № 8, 7—10

12716. **Исследование потерь при уборке сахарной свеклы. Хеллер** (Untersuchungen über die Verluste in der Zuckerrübenernte. Heller Clemens), Zucker, 1956, 9, № 15, 366—369 (нем.)

Изучены урожай свеклы в различных условиях произрастания, длительности вегетации, ручного и механизированного способов уборки. Дан сравнительный анализ причин и размеры потерь веса свеклы и сахара в ней при напольном хранении свеклы, копке и обрезке головок корней в условиях ручной и механизированной уборки. Начало см. РЖХим, 1957, 62353. Г. Таращанский

12717. **Влияние увеличения введенного азота в почву на урожайность и качество сахарной свеклы. Примост** (Ueber den Einfluß steigender Stickstoffgaben auf Ertrag und Qualität der Zuckerrüben. Primost E.), Z. Zuckerind., 1957, 7, № 7, 332—335 (нем.; рез. англ., франц.)

Результаты трехлетних (1954—1956) полевых испытаний для установления оптимальных кол-в N, P и K, дающих повышенный урожай без ущерба сахаристости. Н. Гарденин

12718. **О хранении сахарной свеклы. Вайна** (Einiges über die Lagerung von Zuckerrüben. Vajna S.), Z. Zuckerind., 1957, 7, № 8, 377—382 (нем.; рез. англ., франц.)

Рассмотрены физ.-хим. процессы при хранении свеклы, ур-ния для расчета потерь сахара свеклой в зависимости от температурного режима и воздухообмена в кагатах. Описаны различные виды кагатов и рекомендованы оптимальные условия хранения. Н. Гарденин

12719. **Получение соков в сахарном производстве диффузией при низких температурах и переработка ранее полученных соков. Веле** (De sapwinning in de suikerindustrie door diffusie bij lage temperatuur en de verwerking van het aldus verkregen sap. Weele M. A. van), Chem. weekbl., 1955, 51, № 26, 483—486 (гол.)

12720. **Аппаратура для производства сахара в полупроизводственном масштабе. Борду** (De apparatuur voor de suikerwinning op semi-technische schaal aan de T. H. Baurdoux J. B.), Chem. weekbl., 1955, 51, № 26, 486—490 (гол.)

12721. **Фильтрация. Онг Тхинг Ги** (Filtratie. Ong Tjing Gie), Chem. weekbl., 1955, 51, № 26, 490—491 (гол.)

12722. **Теплопередача при уваривании сахарных растворов в трубчатых испарителях. Доргело, Крамерс** (De warmteoverdracht bij verdamping van suikeroplossingen in een pijpverdamper. Dorgelo C. H., Kramers H.), Chem. weekbl., 1955, 51, № 26, 492—496 (гол.)

12723. **Улучшение переработки свеклы путем более глубокого истощения жома и с отжатием жома перед сушкой. Сообщение 2. Тилепапе** (Steigerung der Rübenverarbeitung durch weitgehende Abtrennung der Pülpe sowie durchgreifende Kohlenersparnis durch Abstoßung der Pülpe vor der Trocknung 2. Mitteilung. Thielepape Ernst), Zucker, 1953, 6, № 17, 417—418 (нем.)

Сообщение 1 см. РЖХим, 1955, 13018.

12724. **Производственные опыты при поддержании правильной температуры диффузии и полном возврате оборотных вод. Сообщение 3. Тилепапе** (Betriebserfahrungen mit der richtigen Temperaturführung in der Diffusion bei voller Wasserrücknahme. Thielepape Ernst), Zucker, 1953, 6, № 18, 446—447 (нем.)

12725. **О разложении сахара микроорганизмами на диффузии. Твердохлебов Л. С.,** Сахарная пром-сть, 1956, № 10, 19—22

Рассмотрены источники инфекции, признаки активной деятельности микроорганизмов и рекомендуемые средства борьбы, которые признаются недостаточно эффективными. Предлагается степень активности микроорганизмов определять биохим. методом. Указаны меры для предохранения и борьбы с инфекцией. М. Гарденин

12726. **К исследованию явления термодиффузии в сахарных растворах. Красовская Г. И.,** Тр. Моск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1956, вып. 6, 152—157

Предварительный теоретич. расчет коэф. термодиффузии через осмотич. давление, для дальнейшей эксперим. проверки, что даст возможность учитывать влияние термодиффузионного фактора на процесс экстракции. М. Гарденин

12727. **Эксплуатация колонного диффузионного аппарата на Кшенском сахарном заводе. Прилуцкий И. И.,** Сахарная пром-сть, 1957, № 8, 22—25

Описание аппарата отечественной конструкции и результатов его первой работы в ненормальных условиях. М. Г.

12728. **Режим работы на фильтр-прессах и его влияние на скорость фильтрации и потери сахара. Вилянский И. Л.** (Praca na błotniarkach jej wpływ na szybkość cedzenia i straty cukru. Wilansky I. L.), Gaz. cukrown., 1956, 58, № 9, 202—205 (польск.)

Перевод. См. РЖХим, 1957, 2833

12729. **Влияние добавки клеровки на декантацию и фильтрацию сока после первой сатурации. Сташевская-Модзелевская** (Wpływ klarówki na dekantację i cedzenie soku po I saturacji. Staszewska-Modzelewska B.), Gaz. cukrown., 1956, 58, № 2, 47—48 (польск.)

Приведенные результаты лабор. и полупроизводственных опытов показывают вредное влияние добавки большого кол-ва клеровки (декантация происходит хуже и период фильтрации более продолжителен). K. Tuszyński

12730. **Проблема упаковки в сахарной промышленности. Виллер** (Verpackungsprobleme in der Zuckerindustrie. Willer Reinhardt), Lebensmittel — Ind., 1957, 4, № 6, 201—202 (нем.)

Рассмотрена упаковка сахара потребительского и

для промышленной переработки. Проанализированы новые способы бестарного хранения и перевозки сахара (в силосах и бункерах), выпуск, хранение и перевозка сахара в виде сахарных сиропов (70° Бр) в цистернах и бочках. Г. Таращанский

12731. **Комбинированный метод сушки прессованного рафинада. Абдуразакова С. Х.,** Сахарная пром-сть, 1957, № 6, 53—55

Исследована комбинированная сушка прессованного рафинада (Р) с целью придания ему свойств литого: предварительная сушка в механизированной воздушно-тепловой сушилке и досушка в поле ВЧ-токов. Скорость сушки увеличивалась, когда Р имел относительно большую поверхность кристаллов и, следовательно, уменьшенную толщину пленки сиропа на их поверхности. Выведены 3 ур-ния для сушки. По расчету расход условного топлива 2,1 *кг*/100 *кг* рафинада, что не выше при применении вакуум-сушилки. Г. Таращанский

12732. **Бетаин в свекле и полупродуктах свеклосахарного производства. Зоммер** (Betain in der Rübe und in Zuckerfabrikprodukten. Sommer E.), Z. Zuckerind., 1957, 7, № 7, 330—331 (нем.; рез. англ., франц.)

Анализы сахарной, полусахарной и кормовой свеклы различных сортов показали содержание бетаина (I) 0,07—0,30%; сахарная свекла содержит I больше, чем кормовая; бо́льшая конц-ия I содержится в головной и хвостовой частях корня. При переработке сахарной свеклы I почти целиком переходит в мелассу, увеличивая ее выход. Н. Гарденин

12733. **О работе сахаро-рафинадных заводов. Зеликман И. Ф., Ойхман М. Д.,** Сахарная пром-сть, 1957, № 8, 19—22

Разбор существующей технологии произ-ва и недостатков, подлежащих устранению для улучшения работы рафинадной пром-сти. М. Г.

12734. **Обесцвечивающие иониты. Чиж, Штаберг, Вальтер** (Odbarvovací ionexy. I. Číž Karel, Štamberg Jiří, Valter Vladimír), Listy cukrovarn., 1957, 73, № 8, 182—184 (чешск.)

Обзорная статья по обесцвечиванию сахарных р-ров вообще и в частности ионитами. Кратко описана методика получения последних и дана их характеристика. Библ. 22 назв. Н. Баканов

12735. **Определение содержания кальциевых солей в сахарных соках и продуктах новым версенатным методом. Загродзкий, Новинская** (Oznaczanie zawartości soli wapniowych w sokach i produktach cukrowniczych nową metodą werseniamową. Zagrodzki Stanisław, Niwińska Zofia), Gaz. cukrown., 1956, 58, № 2, 35—38 (польск.)

В связи с окраской р-ры титруют обратным методом. К р-ру добавляют буфер ($NH_4OH + NH_4Cl$) до pH 8—10, избыток титрованного р-ра Версената, индикатор хромовокислый черный и избыток Версената оттитровывают р-ром $CaCl_2$. Установлено, что сахара и другие органич. в-ва не влияют на результат определения. Метод дает результаты в 2 раза выше, чем титрование калиевым мылом, и несколько выше, чем весовой. Метод точный, простой и быстрый (5 мин.) рекомендуется особенно для контроля 2-й сатурации. Z. Lada

12736. **Определение содержания кальциевых солей в сахарных соках упрощенным версенатным методом. Загродзкий, Заорская** (Oznaczenie zawartości soli wapniowych w sokach cukrowniczych uproszczoną metodą werseniamową. Zagrodzki Stanisław, Zaorska Helena), Gaz. cukrown., 1956, 38, № 11, 282—284 (польск.; рез. русск., англ.)

Упрощенный метод с уменьшенным кол-вом реактивов. Дана таблица непосредственного содержания кол-ва кальциевых солей в *мг* CaO на 100° Бр для быстрого определения оптимальной щелочности сока 2-й сатурации. Г. Таращанский

12737. **Исследования мелассы для бродильной промышленности. Часть II. Сочинский** (Badania melasów dla przemysłu fermentacyjnego. Część II. Soczynski Stanisław), Przem. spożywczy, 1956, 10, № 4, 180—181 (польск.)

Разработан метод определения pH, SO_2 и золы в мелассе (М). Установлено, что не следует применять при определении pH разбавления М. Показано, что при длительном хранении состав М не изменяется. Определения советскими учеными карбонатной золы в М дали результаты 8,1—11,1%. Установлено, что при осветлении в кислой среде на холоду кол-во летучих к-т и SO_2 не изменяются, а кол-во цветных в-в уменьшается; при осветлении при повышенной т-ре в зависимости от т-ры и продолжительности осветления происходило удаление летучих к-т и SO_2, а кол-во цветных в-в уменьшалось немного менее, чем при осветлении на холоду. При осветлении кислой М при 100° в течение 5 час качество нормальных М не изменяется, а качество дефектных М улучшается. Часть I см. РЖХим, 1957, 6466. K. Bełżecka

12738. **Методы контроля в сахарном производстве. Литвак И. М.,** Вестн. высш. школы, 1957, № 8, 69

Краткое сообщение о Межвузовской научной конференции по методам контроля в Киевском технологич. ин-те пищевой пром-сти. М. Г.

12739. **Опытная установка для мокрого помола. Андерсон** (A pilot plant for wet-milling. Anderson Roy A.), Cereal Sci. Today, 1957, 2, № 4, 78—80 (англ.)

Описаны технологич. схема и оборудование для изучения процесса получения из зерновых продуктов (кукуруза, сорго и другие) сырого крахмала и из него патоки и кристаллич. глюкозы. В установке имеется замочная станция, дезинтеграция зерна и сепарирование зародыша; окончательное измельчение крупки производится или на жерновах или на дезинтеграторе Риетца (3600 об/мин.). Выделение крахмала из рафинированного молока ведут на желобах (длиной 14,0 м, шириной 300 *мм*) и сепараторе Мерко, B—9. Н. Баканов

12740. **Накипь в выпарных аппаратах сахарных заводов. Кавалларо, Мантовани** (Les incrustations dans les appareils d'évaporation en sucrerie. Cavallaro Léo, Mantovani Georges), Sucrerie franç., 1956, 97, № 1, 19—25; № 2, 54—59 (франц.)

Исследованы хим. составы накипи в зависимости от содержания в соках органич. несахаров и минер. солей. Описана лабор. установка для изучения характера и скорости образования накипи в условиях, близких к производственным. Рассмотрены методы предохранения от образования накипи и способы ее удаления. Библ. 83 назв. Г. Таращанский

12741. **Расчет выпарных аппаратов. IV. Минимально достигаемый расход пара. V. Потери в трубопроводах. Созавский** (Problematika dimensování odpaek. IV. Nejnižši dosažitelna spotřeba páry. V. Ztráty v potrubi. Sázavský V.), Listry cukrovarn., 1955, 71, № 2, 25—26; 1956, 72, № 2, 27—29 (чешск.; рез. нем.)

IV. В результате рассмотрения различных методов расчета расхода пара на выпарной станции и ряда проверочных примеров показано, что при современном оборудовании сахарных з-дов расход пара может быть достигнут в размере 40% по весу переработанной свеклы на сахар-сырец. Применение паровых котлов высокого давления и экономич. паротурбин позволит снизить этот расход до 30—32% при условии отбора

с них ретурного пара с давлением в 3 *ата* не более, чем в размере 20% по весу свеклы.

V. Производительность выпарки в значительной мере зависит от потери давления и падения т-ры в трубопроводах. Эти потери обусловливаются неправильными расчетами диаметров трубопроводов и неудачным выбором арматуры. На примерах показаны результаты снижения падения давления и т-ры при изменении диаметра труб, конструкций ловушек и при замене типов арматуры, для чего дана таблица эквивалентных длин различных арматурных элементов. Экономичность и производительность выпарок может быть повышена путем правильного расчета трубопроводов и подбора рациональной арматуры, для чего рекомендуется пользоваться проводимой эмпирической ф-лой Эберле. При обнаруживании неправильных размеров труб необходима их замена. Часть III см. РЖХим, 1957, 49868. Н. Баканов

12742. Фанерные трубы для наружных трубопроводов сахарных заводов. Силин П. И., Сахарная пром-сть, 1957, № 8, 41—43

Технич. характеристика труб, области и техника их применения. М. Г.

12743. Технологические указания по экономии тепловой энергии на сахарных заводах. Долинек (Technologické směrnice pro úsporu tepelné energie v cukrovarech. Dolinek A.), Listy cukrovarn., 1957, 73, № 8. Inform. služba, 25—26 (чешск.)

Рассмотрены технич. мероприятия для снижения расхода тепла (и топлива) на сахаропесочных, сахарорафинадных з-дах и на котельных при них. Н. Баканов

12744. В помощь теплотехникам сахарных заводов. Карлах (Na pomoc telеným technikům cukrovarů. Karlach Zdeněk), Listy cukrovarn., 1957, 73, № 8, Inform. služba, 32 (чешск.)

Разработаны графики для определения повышения точки кипения сахарных р-ров доброкачественностью 100 и 70—100 ед. Приведены примеры пользования данными таблиц и поправочными коэф. на величину доброкачественности р-ров сахара. Н. Баканов

12745. Изучение и конструкция аппарата для измерения пересыщения сахарных растворов при кипении. Жени (Étude et construction d'un appareil pour la mesure de la sursaturation des solutions sucrées en ébullition. Genie G. V.), Sucrerie belge, 1956, 75, № 11, 473—488 (франц.)

Приведены варианты схемы мостика Уитстона для определения степени пересыщения сахарных р-ров при кипении и соответствующие ф-лы для каждого из вариантов; выведены ф-лы и даны схемы для элементов сопротивления, расположенных как в одной и той же ветви, так и в противоположных ветвях мостика, для различных случаев термич. сопротивления; дана ф-ла общего вида. Приведены расчеты параметров термосопротивлений. Начало см. РЖХим, 1957, 28894. Г. Таращанский

12746. Быстрый полевой метод определения крахмала в ложном стебле банана. Джейн, Лал, Субрахманьян (A quick field method for the estimation of starch in banana pseudostem. Jain N. L., Lal Girdhari, Subrahmanyan V.), J. Sci. Food and Agric., 1956, 7, № 1, 61—65 (англ.)

Измельченное исследуемое сырье обрабатывают на холоду р-ром щелочи и в получающемся р-ре щел. крахмала исследуют вязкость. Для различных конц-ий крахмала строят кривую вязкости (времени истечения) щел. р-ров, которая затем и служит для установления аналитич. результатов. Сравнение разработанного хим. метода со способом механич. извлечения крахмала показало разницу в точности определения (на 16 образцах) в пределах от —0,137 до —0,103%. При соответствующем построении кривых метод может служить для определения крахмалистости других культур. Н. Баканов

12747. Альгиновая кислота и альгинаты, употребляемые в пищевой промышленности. Кригсман (Alginic acid and the alginates applied to the food industry. Krigsman J. G.), Food Technol. Austral., 1957, 9, № 4, 183, 185, 187; № 5, 253, 255, 257—258, 261 (англ.)

Свойства, методы произ-ва, области и способы применения. Т. С.

12748. К вопросу определения доброкачественности пищевых смешанных сиропов. Хейдт (Zweifelsfragen um die Reinheitsgradermittlung von Mischsirupen. Heydt Günther), Zucker, 1957, 10, № 9, 200—202 (нем.)

Рассмотрен вопрос о порядке определения доброкачественности различных сиропов, содержащих сахарозу, инвертный сахар, молочный сахар и др., с точки зрения их пищевой ценности и обложения налогом. Г. Таращанский

12749 П. Способ фракционирования крахмала при помощи водных растворов солей. Бюс, Мютгерт, Химстра (Verfahren zum Fraktionierung von Stärke mittels wäßriger Salzlösungen. Bus Willem Christian, Muetgeert Johannes, Hiemstra Pieter) [Coöperatieve Verkoop-en Productievereniging van Aardappelmeel en Derivaten «Avebe» G. A.]. Пат. ФРГ 946338, 946339, 26.07.56

В развитие пат. 927140 (см. РЖХим, 1957, 59387) в пат. 946338 в качестве исходного сырья применяются, кроме крахмала, и другие крахмалистые в-ва (крахмалы 3-го сорта, картофель, зерновые продукты и т. п.) в измельченном виде. Перед выделением амилозы р-р освобождают от нерастворимых компонентов (земля, песок, белки, целлюлоза) фильтрацией или центрифугированием; амилоза выделяется при охлаждении р-ра ниже точки кипения. Пример. 50 *г* крахмала 3-го сорта с влажностью ~21%, содержащего до 11% некрахмала, смешивают с 184 *г* $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 3,2 *г* $Na_2SO_4 \cdot 7H_2O$ и водой до общего объема 800 *мл*. Смесь нагревают за 15 мин. в автоклаве до 160°. После охлаждения ниже точки кипения (~100°) фильтруют на фильтр-прессе; на фильтре остается 13,2% сухих в-в исходного сырья, состоящих на 59% из целлюлозы. При охлаждении фильтрата до 20—25° амилоза выпадает в осадок и отделяется центрифугированием; доброкачественность (Дб) амилозы 83%, а выход 23,2%. При повышении конц-ии растворимых солей в фильтрате до 28% в осадок выпадает амилопектин, отделяемый затем центрифугированием; его Дб 94% и выход 61%. Для повышения Дб амилозы в смесь добавляют не смешивающиеся с водой спирты. В приведенном примере прибавление 9,6 *мл* изопентанола повышает Дб амилозы до 95%. При переработке измельченного и освобожденного, по возможности, от сока картофеля по аналогичному методу используется 95% содержащегося в нем крахмала и извлекается 95% амилозы и 90% амилопектина. Переработка кукурузной муки дает использование крахмала в 95% и извлечение 90% амилозы и 93,5% амилопектина, аналогично для пшеничной муки.

В пат. 946339 в качестве исходного сырья патентуется крахмал, гидролизированный до такой степени, что его фракция амилозы имеет мол. вес между 20 000 и 100 000. Пример. 91,1 *г* растворимого крахмала с мол. весом амилозы в 44 000, имеющего влажность 15%, смешивают с водой, 184 *г* $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 3,2 *г* $Na_2SO_4 \cdot 7H_2O$ до объема в 800 *мл*. Смесь нагревают за 10 мин. до 160° и охлаждают до 20°. Выпавшую амилозу отделяют центрифугированием. Затем к маточному р-ру добавляют $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ в таком кол-ве, пока содержа-

ние его в 100 *мл* не повысится до 3 *г*, амилопектин выпадает в осадок, и его отделяют центрифугированием. Амилоза получается Дб в 80% в кол-ве 15 *г* и амилопектин Дб 95% в кол-ве 56,2 *г*. При добавлении 9,6 *мл* изопентанола выход амилозы повышается до 16,9 *г* и Дб до 90%, выход амилопектина снижается до 53,1 *г*, но Дб его возрастает до 99%. Н. Баканов

12750 П. Стабилизированная суспензия крахмала. Эванс, Нельсон (Stabilized starch slurries. Evans Jamen W., Nelson Glen E.) [American Maize-Products Co.]. Пат. США 2749259, 5.09.56

Для перевозок сырого крахмала в сборниках патентуется метод получения стабилизированной суспензии крахмала (СК), содержащей ~42—45% сухих в-в. СК имеет pH ⩽3 и вязкость при 27,2° 17,56 *спуаз* и перекачивается насосами при обычных атмосферном давлении и т-ре. СК готовят смешиванием обычного сырого крахмала с крахмальным клейстером, содержащим от 1 до 10% сваренного крахмала. Для консервирования в СК добавляется р-р SO_2 в кол-ве 0,02%—0,08%. Пример. При т-ре ⩽ 60° смешивают 3,64 *кг* крахмала и 79,2 *л* воды и варят из смеси клейстер при 88—100° в течение 5—10 мин. Этот клейстер охлаждают до 57,2° и смешивают с 138,6 *кг* сырого крахмала 37% влажности. Получающаяся СК стабильна в течение 30 дней и может перекачиваться насосом. Н. Баканов

12751 П. Вареный бельевой крахмал. Питер (Cooked laundry starch. Peter Bud J.) [American Tansul Co.]. Пат. США 2745761, 15.05.56

Патентуется метод и получаемый этим методом вареный бельевой крахмал, состоящий из смеси гекторита (минерала, содержащего в основном SiO_2 и MgO), кукурузного крахмала и воды. Смесь эта подвергается варке в течение 20—30 мин. В состав сухих в-в входит 3,5% гекторита и 96,5% маисового крахмала. Воды берется такое кол-во, чтобы в 3,8 *л* ее содержалось 113,4 *г* сухого в-ва. Н. Баканов

12752 П. Бельевой крахмал. Питер (Laundry starch. Peter Bud J.) [American Tansul Co.]. Пат. США 2745760, 15.05.56

Бельевой крахмал составляется из смеси крахмала, измельченного гекторита и воды. На 454 *г* гекторита может быть взято 0,908—2,7 *кг* крахмала и 37,8 *л* воды. Гекторит — естественный минерал (Калифорния) состоит (в %) в основном из SiO_2 53,68, MgO 25,34, H_2O 15,52, Na_2O 3 и Li ~ 1 и обладает смазывающим и уплотняющим свойствами. В бельевых крахмальных смесях он заменяет масла и воски. Н. Баканов

См. также: Реакции сахаров 11401, 11403. Применение метода хроматографии на бумаге для анализа сахаров 11069. Спектрофотометрич. определение гексоз, пентоз и метилпентоз в смесях сахаров и полисахаридов 4104Бх. Производные маннозы 11404. Сахар в питании 5231Бх. Применение электроники в сахарной промышленности 11658

БРОДИЛЬНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редакторы *А. М. Емельянов, Г. А. Новоселова*

12753. Антибиотики и бродильное производство. Радоев Ан, Личев В. (Антибиотици и ферментационни производства. Радоев Ан., Личев Васил), Лозарство и винарство, 1955, 4, № 2, 104—108 (болг.)

Рассмотрен вопрос практич. применения антибиотиков в бродильном произ-ве, в частности, в виноделии и пивоварении. Микосубтилин и ботрицин эффективно ингибируют развитие дрожжей. Отмечено сильное антибиотич. действие террамицина, ауреомицина, стрептомицина и треомицина. Г. Д.

12754. Новые применения автоматического регулирования процессов брожения. Фулд, Данн (New process control applications in fermentation. Fuld George J., Dunn Cecil G.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 8, 1215—1220 (англ.)

Разработана схема автоматич. регулирования конц-ии сахара в бражке дрожжевого произ-ва рефрактометром непрерывного действия. Испытания схемы проведены при произ-ве пекарских дрожжей в 190-литровом ферментаторе (Ф), оборудованном приборами для автоматич. регулирования т-ры, pH бражки и притока пеногасителей, в условиях соблюдения стерильности сред, воздуха и оборудования. Когда показатель рефракции оказывается ниже требуемого, включаются приборы, регулирующие приток р-ра сахара. Описанная схема дала положительные результаты только при работе с бесцветными полусинтетич. средами (добавление необесцвеченного паточного сусла нарушало регулирование). Аналогичные опыты в 150-литровом Ф выявили за 8 час. автоматич. регулирования отклонение показателей рефракции ±0,07% (в пересчете на сахар). При добавлении изотопа Ca^{45} удалось точнее проследить за изменением конц-ий сбраживаемых сахаров в бражке и установить отклонение от заданной конц-ии сахара на 0,065%. Г. Ошмян

12755. Исследования по ускорению процесса сбраживания патоки на спирт. Раев З. А., Базилевич К. К., Тр. Киевск. фил. Всес. н.-и. ин-та спирт. и ликеро-водоч. пром-сти, 1956, вып. 3, 134—144

Исследованиями установлено, что увеличение кол-ва задаточных дрожжей до 70% от объема зрелой бражки ускоряет процесс брожения (Б) без снижения выхода спирта. Повышение максим. т-ры Б до 30° заметно сокращает срок Б. Выход спирта при Б 60 час. и макс. т-рах 30, 34 и 38° почти одинаков, при 20—30 час. Б и 38° — несколько больше, при 34°— значительно больше, чем при 30°. Растворимость CO_2 в бражках с т-рой Б 30° меньше, что благоприятствует процессу Б и работе благоперегонных аппаратов. Ведение Б при высокой т-ре рекомендуется з-дам, где сепарированные дрожжи не используются для получения пекарских дрожжей, так как они обладают меньшей подъемной силой. М. Гарденин

12756. Автоматическое регулирование притока пеногасящих и питательных веществ в бродильную установку. Бартоломью, Козлов (Automatic antifoam and nutrient feed control for bench scale fermentation. Bartholomew W. H., Kozlow Dave), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 8, 1221—1222 (англ.)

Разработана система автоматич. регулирования притока пеногасителей (П) и питательных в-в (ПВ) в ферментаторы (Ф) глубинного брожения. При появлении на определенной высоте Ф пены замыкаются электроды, по сигналу которых открывается клапан трубопровода резервуара, из которого начинают поступать П в Ф до завершения гашения пены, после чего приборы автоматически прекращают приток П в Ф (при систематич. поступлении в Ф 1—2 капель П каждые 0,5 сек. пена, как правило, своевременно гасится). С помощью соответствующих приборов периодически открывается клапан трубопровода резервуара, из которого в Ф поступает определенное кол-во ПВ. Кол-во требуемых для брожения ПВ определяют предварительным опытным брожением, показатели которого служат для установления режима. Испытания выявили возможность значительного сокращения затрат труда и средств на обслуживание батареи и экономии ПВ, при одновременном соблюдении условий стерильности сред. Приведены параметры используемых приборов. Г. Ошмян

12757. Очистка спирта-сырца с помощью анионитов. Часть II. Очистка сётю (японский спирт) с использованием спектрофотометрических методов анализа. Тэрамото, Исикава, Симатани, Окамото (イオン交換樹脂による酒精不純物除去に關する研究. 第 2 報. 市販燒酎類への適用とその分光分析による考察. 寺本四郎, 石川正人, 嶋谷幸雄雄, 岡本公平), 醱酵工學雜誌, Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technol., 1955, 33, № 7, 307—313 (японск.; рез. англ.)

Значительная часть примесей сётю была удалена его обработкой анионитом Amberlite IRA-410 в виде бисульфита. Ацетальдегид, фурфурол и к-ты были полностью удалены, а сивушное масло на ~ 40% (в зависимости от поглотительной емкости анионита). Положительные результаты обработки сётю анионитом были подтверждены р-цией Барбэ и спектрофотометрич. определениями, причем заметное улучшение качества наблюдалось при обработке сётю, перегнанного на периодически действующем аппарате. Спирт приобретал при этом повышенные качества сётю, перегнанного на непрерывно действующем аппарате. Для неудаляемых анионитом примесей некоторых образцов сётю оказалось характерным поглощение при 260—280 $m\mu$. Часть I см. РЖХим, 1956, 60096.

Г. Ошмян

12758. Об изменении составных частей в процессе производства сакэ (3). Изменения азотистых соединений. Кагэяма, Сугита, Кунисада (淸酒釀造中に於ける各成分の變化. 第 3 報. 酛及び醪中の窒素成分の變化に就て. 蔭山公雄, 杉田脩, 國定則行), 醱酵工學雜誌, Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technol., 1955, 33, № 10, 433—441 (японск.; рез. англ.)

Изменения азотистых соединений изучали видоизмененным методом Хиллера и Ван-Слайка с помощью фракционированного осаждения и методом Сёренсена (формольным титрованием аминокислот). Приведены данные по составу азотистых соединений в разных стадиях произ-ва сакэ. Часть 2 см. РЖХим, 1957, 75871.

Г. Ошмян

12759. Вопросы умягчения воды. Махер (Vollentbasung oder Vollentsalzung? Macher Lorand), Alkohol-Ind., 1957, № 10, 253—255 (нем.)

Уточняются условия применения ионитов для обработки воды, используемой в ликеро-водочной пром-сти. Отмечается стремление к использованию для купажей спиртов полностью обессоленной воды, равноценной по качеству дистил. воде. Рассматриваются вопросы контроля процессов умягчения воды и ее стоимость в зависимости от требований, предъявляемых к качеству воды. См. РЖХим, 1957, 59416.

Г. Ошмян

12760. Испытание различных сортов пшеницы на пригодность для пивоварения. Сообщение II. Шустер, Кинингер (Beitrag zur brautechnischen Bewertung verschiedener Weizensorten. II. Schuster Karl, Kieninger Helmut), Brauwissenschaft, 1957, № 7, 182—188 (нем; рез. англ.)

Цветной р-цией с р-ром фенола показано, что степень потемнения конгрессного сусла, приготовленного из различных сортов соложенной пшеницы под действием O_2 воздуха, зависит от кол-ва десмолитич. ферментов (главным образом оксидаз). Экстрактивность пшеничного солода связана с содержанием в нем белка (Б) и сырой клейковины. При кол-ве Б > 13% выход экстракта заметно уменьшается, то же наблюдают и при содержании > 25% сырой клейковины. С увеличением кол-ва растворимого Б увеличивается содержание экстракта. Сорта пшеницы с высокой протеолитич. активностью дают солод с большой экстрактивностью. Яровые пшеницы обладают меньшей диастатич. активностью (ДА), чем озимые. Пшеницы с небольшими зернами имеют большую ДА, чем сорта пшеницы с крупными или средней величины зернами; пшеницы с очень высоким содержанием Б имеют и большую ДА. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 2835.

А. Емельянов

12761. К оценке качества солода. Пирацкий (Zur Beurteilung der Malzqualität. Piratzky W.), Brauwelt, 1957, B97, № 24, 398—402 (нем.)

Критически рассмотрены методы определения степени растворения солода: по разности экстракта (РЭ), в грубом и тонком помоле по величине растворимых белков (РБ) и по вязкости сусла (ВС). Подробно исследован и обсужден 4-заторный метод Хартонга (МХ) и описана модификация этого метода, основанная на рефрактометрич. или интерферометрич. определении содержания экстракта в суслах. Сравнительный статистич. анализ данных, полученных РЭ, РБ и ВС, показал совпадение с результатами, полученными МХ, только в 60% случаев. Иногда наблюдалось очень большое различие, обусловленное тем, что при определении РЭ исключается ферментативная активность проб, тогда как по МХ она играет большую роль. РЭ представляет суммарный метод, дающий представление о степени растворения ячменя после соложения, хотя он страдает многими недостатками, снижающими его достоверность. РБ и ВС определяют лишь частичные признаки превращений содержимого зерна. Предыдущее сообщение: см. РЖХим, 1958, 2228.

А. Емельянов

12762. Сравнительное изучение методов анализа хмеля. I. Определение содержания влаги. II. Определение гумулона и других компонентов смол. Бишоп (Comparative studies of metods of hop analysis. I. Estimation of moisture content. II. Estimation of humulone and other resin constituents. Bishop L. R.), J. Inst. Brew., 1955, 61, № 5, 386—393, № 6, 472—487 (англ.); Mitt. Versuchsstat Gärungsgew., 1955, 9, № 11, 151—169; Brauwelt, 1956, B96, № 26, 429—434, №44-45, 735—747; Brauerei, 1956, 10, № 25-26, 153—155; № 43-44, 261—268 (нем.) Brasserie, 1955, 10, № 109, 195—202, 1956, 11, № 121, 255—274 (франц.); Internat. tijdschr. brouw. en mout., 1955—1956, 15, № 5-6, 75—81, 82—106 (фламандск.)

Рассмотрены наиболее распространенные методы определения влажности и горьких в-в хмеля и сопоставлены результаты аналитич. определений одних и тех же образцов в разных лабораториях. Плохое совпадение определений влажности в разных лабораториях объясняется гигроскопичностью хмеля. Во всех методах определения влажности рекомендуется брать навеску неразмельченного хмеля, пробы для анализа хранить и транспортировать в полиэтиленовых пакетах, упакованных в металлич., стеклянные или пластмассовые банки с плотными крышками и с дополнительной герметизацией клеющей лентой. Методы определения влажности: 1) высушивание в вакууме с P_2O_5 в течение четырех недель (стандартный метод), 2) дистилляция с органич. в-вами, 3) высушивание в сушильном шкафу при 98° в течение 1,5 час. или высушивание при 106° в течение 1 часа дают хорошее совпадение. Определение влажности при помощи реактива Фишера также дает удовлетворительные результаты, хотя и несколько заниженные. Из методов определения горьких в-в рассмотрены следующие: Форда и Тайта, Вельмера, Уолькера и Хастингса, Говарта и Верзеле. По содержанию гумулона все четыре метода дают близкие значения; методы Вельмера и Форда и Тайта дают несколько завышенные результаты (на 4—8%). Содержание β-фракции в методе Уолькера и Хастингса получается выше, чем по Вельмеру и Форду и Тайту. Сравнение с методом Говарда и Верзеле не может быть проведено, так как им вместо β-фракции определяется только луполон. Содержание твердых смол, определяемое методом Вельмера, выше, чем двумя другими, что объясняется косвенным спосо-

бом их определения. По всем методам рассмотрены источники ошибок (окисление смол под действием света, загрязнение метилового спирта, определение необходимого кол-ва уксуснокислого свинца), уточнены расчетные коэф. и определены величины погрешностей. Л. Ш.

12763. Хмель, корень одуванчика, орехи кола, сарсапарелль; микроскопический анализ пищевых продуктов. Сообщение 12. Эссекс, Шелтон (Hops, dandelion root, kola nuts, sarsaparilla; food microscopy. **Part 12. Essex C. D., Shelton J. H.), Food**, 1956, **25**, № 303, 469—471 (англ.)

Описан внешний вид и строение ткани некоторых материалов растительного происхождения, применяющихся при изготовлении пива, безалкогольных и алкогольных напитков и придающих напиткам горьковатый вкус. Описаны и даны микрофотографии шишек хмеля, корня одуванчика, орехов кола и корешков сарсапарелли с острова Ямайка, из Коста Рика и из Мексики. Даны также характерные признаки растительных материалов, которыми иногда фальсифицируют хмель: квассии (древесина *Lignum quassiae*), корня горчавки желтой и *Jateorhiza palmata* (Ламарк) Miers., высушенного растения *Swertia Chirata* Buch.-Ham. Сообщение 11 см. РЖХим, 1957, 73343. А. Кононов

12764. Китайские пивные дрожжи. Хуан Шэн-бай (酒藥的故事. 黄勝白), 新觀察, Синьгуаньча, **1955, № 23, 15 (кит.)**

Доказывается приоритет Китая в изготовлении пивных дрожжей ссылками на упоминание о способе приготовления пивных дрожжей в старинных китайских книгах, одна из них относится к 3 веку (Ци минь яо шу). В. Требухин

12765. К вопросу о «чистоте» чистых культур микроорганизмов. Хехт (Beitrag zur Frage der «Reinheit» von Mikroorganismen-Reinkulturen. Hecht Hans), Brauwelt, 1957, **B97**, № 39—40, 611—617 (нем.; рез. англ.)

Выделенные отдельные дрожжевые клоны часто обладают свойствами, отличающимися от исходных семенных дрожжей. Необходимо, чтобы физиологич. признаки полученной чистой культуры соответствовали сумме свойств и характеристике исходных дрожжей. В практич. работе рекомендуется объединять по несколько дрожжевых колоний для получения дрожжевого материала с необходимыми свойствами. Для изолирования чистой культуры следует применять в качестве исходного материала здоровые, стойкие и физиологически пригодные дрожжи. Библ. 42 назв.
А. Жвирблянская

12766. Исследование по применению усиленной аэрации в бродильной промышленности. I. Лимоннокислое брожение. Таруи, Сибасаки, Мотидзуки 高層堆積通氣法による工業的培養. I. クエン酸醱酵の場合 照井堯造, 之崎勵, 望月務), 醱酵工學雜誌, Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technol., 1957, **35**, № 3, 106—116 (японск.; рез. англ.)

Лимоннокислое сбраживание тростниковой патоки в среде из опилок и отрубей проводилось в инкубаторе, оборудованном трубами водяного охлаждения. В этих условиях ~50% сахара патоки было переработано в лимонную к-ту за 4 дня брожения. Приведены биохим. и технологич. показатели процесса брожения, а также фотоснимки и схемы инкубатора и его оборудования. Г. Ошмян

12767. Способ производства молочной кислоты из сахарата кальция, полученного обессахариванием кормовой патоки. Ваташко, Гертнер, Клейнертова (Spôsob použitia sacharátu vápenatého získaného vycukorňovaním melasy, na výrobu kyseliny mliečnej. Vašátko J., Gärtner M., Kleinertová A.), Chem. zvesti, 1957, **11**, № 5, 293—309 (словацк.; рез. русск., нем.)

Из кормовой патоки сахарозу выделяют в виде Ca-сахарата, разлагают его CO_2 на сахарозу и $CaCO_3$, р-р сахарозы сбраживают бактериями Delbrückii, образующуюся молочную к-ту (I) нейтрализуют CaO_3. Бражку осветляют известью. Фильтрат упаривают, охлаждают, кристаллы Ca-соли молочной к-ты отделяют от маточного р-ра, промывают холодной водой, разлагают H_2SO_4 на I и $CaSO_4$, фильтруют и упаривают фильтрат до конц-ии 50 или 80% для использования в качестве пищевой I. Сгущенный маточный р-р обрабатывают H_2SO_4, фильтруют и фильтрат упаривают до конц-ии 50% для использования в качестве технич. I. По сравнению со способом произ-ва I непосредственно из кормовой патоки достигается экономия ~ $^2/_3$ патоки и снижение производственных затрат на ~ 30%. Приведена постадийная схема произ-ва I. Г. Ошмян

12768. Методы контроля производства молочной кислоты (3). Определение кислот, связанных известью, газометрическим методом. Гертнер, Шепитка (Kontrolné metódy pri výrobe kyseliny mliečnej (III). Stanovenie vápnom viazaných kyselín eudiometrickým spôsobom. Gärtner M., Šepitka A.), Chem. zvesti, 1957, **11**, № 6, 330—339 (словацк.; рез. русск., нем.)

Для определения к-т, связанных известью в суслах (особенно темных) произ-ва молочной к-ты известь осаждают в нейтрализованном сусле р-ром Na_2CO_3, фильтрованием отделяют $CaCO_3$ и газометрически определяют излишек Na_2CO_3 в фильтрате в виде CO_2. Описан эвдиометр, рассчитанный на одновременное определение 4 проб. Содержание к-т вычисляют по номограмме с точностью ±0,6%. Г. Ошмян

12769. Производственное испытание некоторых местных штаммов винных дрожжей. Мовсесян Г. Ц., Бюл. научно-техн. информ. Арм. н.-и. ин-та виноградарства, виноделия и плодоводства, 1957, № 1, 26—28

Установлено, что применение новых штаммов винных дрожжей и штамма «Агавнатун № 2» повышает качество вина, повышает на 0,4 об.% кол-во спирта, ускоряет брожение. Рекомендуется применение закваски из комплекса чистых культур «Воскеат № 17», «Воскеат № 103» и «Ркацители № 107», достаточно жизнеспособных при 307 *мг/л* SO_2. Г. Новоселова

12770. Фильтры. Барраль (Filtres. Barral Francisque), Rev. embout. et inds connexes, 1956, № 28, 28, 30—31 (франц.), 33—34 (англ.), 35, 37 (исп.)

Описываются различные типы фильтров и фильтрующих материалов, применяемых в виноделии. Обсуждаются условия эксплуатации, преимущества и недостатки фильтров. З. Х.

12771. О соединении уксусного альдегида с полифенолами красных вин. Марека-Кортес, Кампос-Сальседо (Sur la combinaison de l'éthanal et des polyphénols dans les vins rouges. Mareca Cortes I., Campos Salcedo M. de), Inds aliment. et agric., 1957, **74**, № 2, 103—106 (франц.)

Соединение альдегидов с полифенолами красных вин впервые было показано Трилля в 1908 г. и подтверждено другими исследователями. Уксусным альдегидом (I) можно полностью обесцветить красное вино. Р-цию соединения альдегидов с полифенолами замедляют большие конц-ии спирта и ускоряют низкие т-ры. Соединение альдегидов с полифенолами — одна из причин меньшего содержания альдегидов в красных винах по сравнению с белыми и уменьшения содержания альдегидов при старении красных вин. Полифенолы, входящие в состав дубильных и красящих в-в вина, ведут себя двояко: защищают спирт от окисления, в связи с их восстановительной способностью и, соединяясь с I, осаждаются, увлекая альдегиды. Уточнена методика определения альдегидов в винах.
Н. Простосердова

12772. **Методика определения потерь при хересовании вин. Самвелян А. М., Джанджапанян Л. П.,** Бюл. научно-техн. информ. Арм. н.-и. ин-та виноградарства, виноделия и плодоводства, 1957, № 1, 24—25

Разработан метод и сконструирован прибор для периодич. определения потерь вина под хересной пленкой. Через шпунтовое отверстие в бочку опускают стеклянную трубку (диам. $\sim 0,5$ *см*) с отверстиями на конце, не доходящую до дна на 10 *см*. Верхний конец трубки соединяют с капиллярным сифоном (КС), помещенным на доннике бочки. Отсасыванием через КС заполняют всю трубку вином, уровень вина в КС опускается до уровня вина в бочке и в дальнейшем служит для отсчета его изменений, путем добавления определенного кол-ва вина, необходимого для подъема уровня в КС до прежнего уровня. Г. Новоселова

12773. **Исследование возможности шампанизации виноматериалов из сортов Красный Мускат, Прослава и Мавруд. Иванов, Геров, Янков** (Проучване на възможностите за шампанизиране на виноматериали от сортовете Червен мискет, Прослава и Мавруд. Иванов Тр., Геров Ст., Янков Ат.), Научн. тр. Висш. ин-т хранит. и вкус. пром-ст. Пловдив, 1956, 3, 293—314 (болг.; рез. русск.)

Шампанизировали бутылочным способом виноматериалы сортов: Красный Мускат (КМ), Прослава (П) и Мавруд (М). Наиболее высокие шампанские качества развивает М, затем П. Однолетний виноматериал КМ в купаже с более старыми виноматериалами сортов П и М улучшает их шампанские качества. Сорта КМ и П являются наиболее благоприятными для произ-ва болгарского шампанского при использовании их в отдельности, а также и в купаже с М. Г. Валуйко

12774. **Созревание натуральных сладких вин. II. Влияние металлических катализаторов. Дейбнер, Бернар** (Recherches sur la maturation des vins doux naturels. II. Essai de catalyseurs métalliques. Deibner Leonce, Bénard Pierre), Ann. Inst. nat. rech. agron., 1956, E5, № 3, 377—397 (франц.)

Изучалось влияние микроэлементов Mn и Mo на хим. состав и органолептич. свойства натуральных сладких вин при их термич. обработке при разных технологич. режимах. Присутствие в сладких винах Mn и Mo является показателем их качества, как это отмечено и советскими исследователями. Желательное обогащение вин этими микроэлементами возможно путем применения соответствующих удобрений, наиболее полной экстракции в-в из виноградной грозди и сохранения их в вине. Влияние микроэлементов на вина, особенно натуральные сладкие, должно привлечь внимание энологов. Часть I см. РЖХим, 1958, 2873. Н. Простосердова

12775. **Улучшение процесса мадеризации вина добавлением экстрактов. Казумов Н. Б.,** Бюл. научно-техн. информ. Арм. н.-и. ин-та виноградарства виноделия и плодоводства, 1957, № 1, 21—23

Установлено, что внесение экстракта вина и коньячной барды ускоряет мадеризацию и улучшает качество вин, вероятно, вследствие увеличения кол-ва дубильных в-в и полифенолов, а также повышает титруемую кислотность вин. Г. Новоселова

12776. **Предотвращение выпадения винного камня введением в вино химических веществ. Ренчлер, Таннер** (Verhinderung von Weinsteinausscheidungen durch chemische Zusätze zum Wein? Rentschler H., Tanner H.), Schweiz. Z. Obst- und Weinbau, 1956, 65, № 26, 595—596 (нем.)

Для предупреждения выпадения винного камня в бутылках в Швейцарии выпускают «антикремор Д. С», представляющий собой смесь Na-гексаметафосфата и Na_2SO_4. Более удачным считают препарат «Кологель 57», разрешенный во Франции и представляющий собой мезовинную к-ту. Е. Датунашвили

12777. **Снижение кислотности вин ионообменниками. II. Конлехнер, Хаусхофер** (Entsäuerung mittels Ionen-Austauscher. Vorbericht über die Versuchsergebnisse. Konlechner H., Haushofer H.), Österr. Weinzeitung, 1955, 10, № 13, 86 (нем.)

Обработка вин анионитом — леватит M1 (Л) обеспечивает возможность снижения кислотности в широких пределах за счет удаления винной и яблочной к-т и допускает разлив вин в бутылки через несколько дней после обработки. Обработка вин известью удаляет только винную к-ту и выпадение осадка продолжается 6—8 недель. Небольшим кол-вом Л можно заметно снизить содержание свободной и связанной сернистой к-ты. Применение Л способствует улучшению вкусовых свойств, сохраняет аромат и цвет обрабатываемых вин 1 *г* Л удаляет 0,186—0,46 *г* к-т. Длительность обработки вин Л при периодич. помешивании 48 час. Часть I см. РЖХим, 1956, 27586. Г. Ошмян

12778. **Домашнее приготовление плодового вина. Хедьи** (Preparação doméstica de vinhos de frutas. Hegyi Zoltan de. ABC lavrador prát., s. a., N 49, 31 p., il.) (порт.)

12779. **Улучшение качества сидра. Оклёр** (La crise du cidre. Ses remèdes techniques. Auclair H.), Inds aliment. et agric., 1957, 74, № 6, 465—467 (франц.)

12780. **Улучшение сбраживаемости вишневого сусла путем его подкисления. Мальш** (Die Verbesserung der Gärung von Kirschenmaischen durch Zusatz von Säuren (Selbstreferat). Malsch L.), Kleinbrennerei, 1957, 9, № 4, 19—20 (нем.)

В вишневом сусле (pH 3,8—4,0) легко развиваются молочнокислые и уксуснокислые бактерии, понижающие выход спирта. Подкисление сусла молочной (4,8 *г/л*) или серной (2 *г/л*) к-тами препятствует развитию этих бактерий, значительно увеличивает выход спирта и улучшает вкус вишневой водки. Т. Сабурова

12781. **Апельсинный напиток. Бенк** (Hinweiss auf besonderes gute Beschaffenheit bei Fruchtsaftgetränken. Benk E.), Getränke-Ind., 1957, 11, № 4, 10 (нем.)

Сообщение о произ-ве апельсинного напитка, не содержащего консервантов и содержащего в 0,25 *л* нормальную дневную норму аскорбиновой к-ты. Он должен соответствовать $^1/_4$ *л* напитка, приготовленного непосредственно из 2—3 спелых апельсинов с добавлением 1 столовой ложки сахара и воды. Для установления содержания сока в напитке пользуются формольным числом, хлораминовым числом и отношением кол-ва к-ты к хлораминовому числу, которое у чистого апельсинного сока составляет 1 : 30—1 : 40. Повышение его указывает на добавление лимонного сока или к-ты, что недопустимо. Н. Токмачева

12782. **Применение бромированных растительных масел в производстве напитков. Бек** (Brominated oils guard beverage cloud. Beck Karl M.), Food Engng, 1957, 29, № 4, 137, 139 (англ.)

Для помутнения искусств. цитрусовых напитков к ним добавляют бромированные растительные масла, напр. оливковое, кунжутное, соевое. Полученные смеси уд. в. 1,01—1,03 в присутствии эмульгаторов дают стойкие эмульсии, гомогенность напитка улучшает его вкус. Приведена рецептура лимонного напитка. С. Светов

12783 К. **Средства улучшения качества имеретинского вина. Кинцурашвили В. П.** (იმერული ღვინის ხარისხის გაუმჯობესების საშუალებანი. კ ი ნ წ უ რ ა შ ვ ი ლ ი ვ.), თბილისი, საქ. სსრ მეცნ. აკად., 1955, 46 გვ., 60 კაპ. Тбилиси, АН ГрузССР, 1955, 46 стр., 60 коп. (груз.)

12784 Д. Достижения в области изучения активаторов и ингибиторов спиртового брожения виноградного сусла. Лафуркад (Contribution à l'étude des activeurs et des inhibiteurs de la fermentation alcoolique des moûts de raisin. Lafourcade Suzanne.— These, ingr-doct., Fac. sci. Bordeaux. Paris Inst. nat. rech agron., 1954, 130 p., il.) (франц.)

12785 П. Способ и аппарат для измерения спиртуозности вин, пива, сидра и других жидкостей (Procédé pour la mesure du degré alcoolique des vins, bières, cidres, vinaigres ou autres, et appareil pour la mise en oeuvre de ce procédé) [Barus-Chimie Culture]. Франц. пат. 1115883, 30.04.56

Патентуется усовершенствование эбулиометра (Э), ускоряющее определение спирта. Нагревательным элементом служит электроспираль. Отмеривание воды и анализируемого вина происходит автоматически с помощью установленных на Э двух металлич. стаканчиков. Опорожнение и промывка происходят через кран в нижней части Э. Имеется указатель конца определения. Перед определением очередной пробы необходимо продуть Э для удаления водно-спиртовых паров. Т. Валуйко

См. также: Ректификация этанола 11571. Натрий и калий в калифорнийских винах 5238Бх. Мадеризация вина 3503Бх. Выдержка коньячного спирта 3504Бх. Ароматические вещества коньячного спирта 350Бх. Советская винодельческая промышленность за 40 лет 10223. Сточные воды пивоваренного производства 11765

ПИЩЕВАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редакторы *А. М. Емельянов, Г. А. Новоселова, А. Л. Прогорович*

12786. Новые методы предохранения продуктов от порчи. Эймос (New methods of food preservation. Amos A. J.), Roy. Soc. Promot. Health J., 1957, **77**, № 8, 443—445 (англ.)

Кратко рассмотрены общие основы консервирования и возможности применения новых методов (использование УФ-лучей, антибиотиков, ионизирующих излучений, ультразвука). А. Емельянов

12787. Хранение пищевых продуктов: цели и методы. Кук (La conservazione degli alimenti: scopi e metodi. Cook W. H.), Latte, 1957, **31**, № 6, 385—386 (итал.)

Рассмотрены методы консервирования пищевых продуктов. Указывается на перспективность новых, находящихся еще в стадии изучения методов с использованием антибиотиков и излучений. А. Марин

12788. Консервирование пищевых продуктов облучением. Крейбилл (Radiation preservation of food. Kraybill H. F.), Public Health Repts, 1957, **72**, № 8, 675—680 (англ.)

Обзор. Библ. 12 назв. А. П.

12789. Контролирование дозы при облучении пищевых продуктов. Данальд, Фаркас (Pointers on controlling dosage in food irradiation. Danald George E., Farkas Daniel F.), Food Engng, 1957, **29**, № 6, 60—62 (англ.)

Краткое сообщение о работах, проводимых в США, по установлению параметров и методов их измерения для установок по облучению продуктов β-лучами, а также для способов упаковки облучаемых продуктов. Рассмотрены также методы точного измерения дозы и дозиметрии для быстрого контроля качества продуктов. С. Светов

12790. Радиоактивность и пищевые продукты. II часть. Ланг (Radioaktivität und Lebensmittel. II Teil. Lang K.), Ernähr.-Umschau, 1957, **4**, № 4, 73—74 (нем.)

Приводятся краткие сведения о консервировании пищевых продуктов ионизирующим излучением, о дозах β- и γ-лучей и действии их на пищевую ценность продуктов (витамины и белковые в-ва). I часть см. РЖХим, 1957, 78699 А. Емельянов

12791. Влияние температуры и продолжительности хранения на качество замороженных продуктов. V. Влияние рецептуры и условий хранения на консистенцию замороженных кулинарных изделий, содержащих подливку. Хансон, Флетчер, Кемпбелл (The time-temperature tolerance of frozen foods. V. Texture stability of thickened precooked frozen foods as influenced by composition and storage conditions. Hanson H. L., Fletcher L. R., Campbell A. A.), Food Technol., 1957, **11**, № 6, 339—343 (англ.)

Пудинг, залитый подливкой, содержащей яйца, крахмал и другие загустители, хранили при постоянной т-ре и колеблющейся от —12 до —23°. Колебания т-ры значительно больше изменяют консистенцию подливки, чем хранение при постоянной т-ре —18°. На вкус подливок колебание т-ры влияния не оказывает. Консистенция подливки стабилизируется введением в рецептуру подливки пектина, желатина, растительных камедей, ирландского мха, увеличением содержания крахмала и сахара и понижением содержания яиц. Сообщение IV см. РЖХим, 1957, 75974. Т. Сабурова

12792. О качестве. Франклин («About quality». Franklin Everett W.), Canad. Food Inds, 1957, **28**, № 6, 7—8, 13—14 (англ.)

Рассмотрены факторы, влияющие на качество пищевых продуктов растительного происхождения, причины порчи и меры предохранения от нее на различных стадиях переработки продуктов. С. Светов

12793. Обогащение пищевых продуктов витаминами. Мурата (ビタミン強化問題について. 村田希久), ビタミン, Битамин, Vitamins, 1956, **11**, № 6, 513—520 (японск.)

Обзор. Библ. 18 назв. А. П.

12794. Препарат каротина из хвои для витаминизации пищевых продуктов и возможности комплексного использования хвои. Эбел, Васман (Skuju karotina preparats pārtikas vitaminizēšanai un skuju kompleksās izmantošanas iespējas. Ebele V., Vasmane M.), Latv. PSR Zinātnu Akad. vēstis, Изв. АН ЛатвССР, 1957, № 7, 69—79 (лат.; рез. русск.)

Раздавленную на вальцах хвою обрабатывают 12—15%-ным р-ром NaOH в вес. соотношении 2:1 и сушат при 80—90°, затем легким бензином экстрагируют нейтр. в-ва, в том числе каротин. Для очистки от горечи препарат обрабатывают 85%-ным этиловым спиртом. Остатки хвои используют для произ-ва красителя для мебельной пром-сти и для произ-ва древесно-волокнистых плит. Выход препарата каротина из 1 *т* хвои влажностью 50% составляет 10 кг. А. Прогорович

12795. Применение ионообменников и пластиков в пищевой промышленности. Онгаро (Le applicazioni delle resine a scambio ionico e delle materie plastiche alla tecnologia alimentaristica. Ongaro Dante), Chimica e industria, 1957, **39**, № 7, 555—562 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

О применении ионообменников в произ-ве молочных продуктов, сахара, плодово-ягодных соков, вина и белковых гидролизатов, а также о применении упаковочных пленок из пластиков в молочной пром-сти. В. Г.

12796. **Силиконы и перспективы их применения в пищевой промышленности.** Катрейн (Siliconii şi perspectivele lor în industria alimentară. Kathrein I.), Rev. ind. aliment. prod. animale, 1957, № 5, 17—18 (рум.)

12797. **Измерение температуры в пищевой промышленности.** Данкан (The thermometer — Its application in the food industry. Duncan W. J.), Food in Canada, 1957, 17, № 5, 21—22, 24 (англ.)

Описаны современные приборы для измерения и регистрации т-ры и их применение в произ-ве пищевых продуктов. С. Светов

12798. **О влиянии порчи жиров на сохраняемость суповых концентратов.** Рутковский (Ueber den Einfluss des Fettverderbens auf die Lagerfestigkeit der Trockensuppen. Rutkowski Antoni), Olii miner., grass e saponi, colori e vernici, 1957, 34, № 7, 333—336 (нем.; рез. англ., франц., исп., итал.)

При хранении суповых концентратов (СП) увеличивается перекисное (ПЧ) и кислотное числа жиров и почти не изменяются pH и кислотность водн. экстракта СП. Найдена прямая зависимость порчи вкуса от возрастания ПЧ. Сохраняемость СП зависит от вида упаковки: наименьшее повышение ПЧ наблюдается в СП, упакованных в металлич. консервные банки в атмосфере CO_2, наибольшее — в СП, упакованных в бумагу. Добавление антиоксидантов: этилгаллата (0,1%), лецитина (1%), соевой муки (10%), муки из зародышей пшеницы (1%) удлиняет срок хранения СП, но их эффективность меньше, чем для чистых жиров. Некоторые пряности и вкусовые в-ва, входящие в рецептуру СП, замедляют окислительные процессы, в частности белковые гидролизаты (в жидком и пастообразном виде). Сушеная зелень (петрушка, сельдерей) обладает прооксидативными свойствами. В. Гурни

12799. **Производство консервов и тары для них.** Культрера (Progressi ed orientamenti nella conservazione degli alimenti e nei contenitori per conserve. Cultrera Rolando), Ind. conserve, 1957, 32, № 3, 159—178; Chimica e industria 1957, 39, № 6, 449—455 (итал.; рез. франц., англ., нем.)

Рассмотрены вопросы, связанные с консервированием овощей, плодов, молока, мяса, рыбы (в частности применение антибиотиков и ионизирующих излучений) и произ-вом новых видов тары для консервированных продуктов. Г. Н.

12800. **Автоматизация процесса упаковки в металлические консервные банки.** Гефруа, Брон (Automatische Behandlung der Dosen in der modernen Konservenfabrik. Gueffroy W. A., Braun O. G.), Industr. Obst- und Gemüseverwert, 1957, 42, № 5, 94—102 (нем.)

Рассмотрены процессы упаковки, перевозки, выгрузки, подачи на различных стадиях произ-ва пустых, наполненных и закатанных металлич. консервных банок на современных автоматизированных консервных заводах. Т. Сабурова

12801. **Измерение разрежения в консервных банках.** Зиман (Better way to measure can vacuum. Seaman M. L.), Food Engng, 1957, 29, № 3, 90—91 (англ.)

Даны описание и схема нового прибора для измерения вакуума, отличающегося большей точностью измерений благодаря значительному снижению величины ошибок, вызываемых поступлением воздуха в верхнюю часть банки при ее проколе. Прибор основан на уравновешивании давления внутри банки, передаваемого через упругую диафрагму прибора, с давлением, создаваемым по другую сторону диафрагмы. С. Светов

12802. **Широко развить производство продуктов для детского питания.** Померанец А. А., Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1957, № 7, 20—22

Сообщение о работе секции произ-ва консервов для детского питания на Международном совещании работников консервной пром-сти, состоявшемся в Одессе. Г. Н.

12803. **Проверка качества консервированной продукции с помощью Х-лучей.** Порошина В. Л., Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1957, № 7, 46—47

Описан метод массовой инспекции консервов, позволяющий обнаружить механич. повреждения жестяных банок, бомбаж, ржавчину, посторонние предметы, не вынимая банки из ящиков. Оператор изучает флуороскопич. отражения на экране при продвижении ящиков с банками перед источником рентгеновских лучей. Для контроля наполнения банок применяют аппарат Хайтфилла, состоящий из источника лучей и детектора, между которыми продвигаются банки. Аппарат обнаруживает отклонения в наполнении банок в пределах ±0,4 *мм*. Г. Новоселова

12804. **О пищевых отравлениях.** Кауан (Public-health aspects of food poisoning. Cowan Kenneth), Proc. Nutr. Soc., 1957, 16, № 2, 136—140 (англ.)

Приводятся данные о пищевых отравлениях в Англии в 1955—1956 гг. и обсуждаются причины и меры продупреждения их. А. Емельянов

12805. **Об инспектировании качества пищевых продуктов.** Парри (Inspection of food. Parry H. B.), Proc. Nutr. Soc., 1957, 16, № 2, 147—152 (англ.)

Рассмотрены результаты работы инспекции г. Абердина (Англия) по контролю качества молока и молочных продуктов, мяса, рыбы и др. продуктов. А. Емельянов

12806. **Сравнение калориметрии пищевых веществ в кислородной и перекисной бомбах.** Белл (A comparison of peroxide- and oxygen-bomb calorimetry of feedstuffs. Bell J. M.), Canad J. Agric. Sci., 1955, 35, № 4, 366—370 (англ.)

Установлено, что в перекисной бомбе (с применением $KClO_4$ и Na_2O_2) получают большие величины теплотворной способности пищевых продуктов, чем в кислородной. Предполагают, что это результат побочных р-ций, зависящих от применения окислителей и ускорителей, и сложности исследуемых в-в. Однако облегченное воспламенение и более быстрое сжигание являются серьезными преимуществами перекисной бомбы. Устранение отмеченной ошибки возможно, если учитывать состав золы. С. Хасс

12807. **Органолептические пробы как вспомогательное средство для оценки качества продуктов. I. Общие понятия.** Гутьеррес-Гонсалес-Кихано (Las pruebas organolépticas como mediós auxiliares de la investigación. I. Generalidades. Gutiérrez-González-Quijano R.), Grasas y aceites, 1957, 8, № 4, 166—172 (исп.; рез. нем., франц., англ.)

12808. **Открытие хлорамина-Т в пищевых продуктах.** Браувер (Het aantonen van chlooramine-T in levensmiddelen. Brouwer Th.), Chem. weekbl., 1956, 52, № 36, 670—671 (гол.)

Разработан способ открытия хлорамина-Т в виде *n*-толуолсульфамида (I): к 50 *г* продукта добавляют 50 *мл* воды и немного Na_2SO_3, вносят 5 *мл* р-ра, содержащего 10,6 *г* $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ в 100 *мл* воды, и 5 *мл* р-ра, содержащего 23,8 *г* $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ + + 3 *г* лед. CH_3COOH в 100 *мл* воды; 50—70 *мл* фильтрата обрабатывают 25 *мл* эфира, эфирный слой промывают водой и прибавляют к нему смесь 5 *мл* 2%-ного р-ра $NaHCO_3$ и 3 *мл* 0,1 н. $KMnO_4$, затем промывают 2 раза водой, сушат безводн. Na_2SO_4 и упа-

ривают в чашке; остаток растворяют в 0,02 *мл* воды и опрокидывают чашку над горлом колбы с р-ром HClO, подкисленным CH_3COOH: в присутствии I капля в чашке над колбой мутнеет. Осадок в чашке подсушивают фильтровальной бумагой, смачивают каплей 4 н. HCl, сушат при <70° и двумя каплями $CHCl_3$ переносят его на предметное стекло, возгоняют при 90° и исследуют под микроскопом. Кристаллы I — длинные призмы с т. пл. 137°. К. Герцфельд

12809. Определение сахарина в пищевых продуктах по органической сере в форме сульфидов. Буччи, Кузмано (Ricerca della saccarina negli alimenti in base alla identificazione dello zolfo organico in forma di ione solfidrico. Bucci F., Cusmano Anna M.), Rend. Ist. super sanità, 1957, **20**, № 5, 547—554 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Описано применение метода определения сахарина (I) в вине, безалкогольных напитках и соках, джеме и сахаросодержащих фруктовых консервах. Органич. S восстанавливают в сульфиды сжиганием остатка, содержащего **I**, со смесью карбоната натрия и сахарозы. SH^- идентифицируют р-цией Рашига, основанной на каталитич. ускорении образования азота в р-ре, содержащем J_2 и азид натрия. А. Емельянов

12810. Определение формальдегида в пищевых продуктах. Годфрен, Бертран, Лиандье (Recherche et dosage de l'aldéhyde formique dans les produits alimentaires. Godfrain J. C., Bertrand P., Liandier L., Mlle), Inds aliment. et agric., 1957, **74**, Inds aliment. et agric., 1957, **74**, № 6, 461—464 (франц.)

Описано применение в анализе вин, сидра, пива, мясных экстрактов, колбасных изделий и других продуктов полиметрич. метода, основанного на голубом окрашивании НСНО в присутствии окислителей с сернокислым р-ром кодеина; интенсивность окраски измеряется электроколориметром по сравнению со стандартными р-рами. Метод прост, быстр, точен и чувствителен. В. Гживо

12811. Оборудование пищевой промышленности. Лиске (Die Ausrüstungen der Lebensmittelindustrie. Liske H.), Wiss. Z. Karl-Marx-Univ. Leipzig, 1956—1957, **6**, № 2, 187—199 (нем.)

12812. Некоторые соображения о механизации предприятий пищевой промышленности. Хейниг (Einige Gedanken zur Mechanisierung unserer Lebensmittelbetriebe. Heinig Horst), Lebensmittel-Ind., 1957, **4**, № 9, 303—305 (нем.)

12813. Дезинсекция зерна в потоке горячих газов. Джорогян Г., Мукомол.-элеват. пром-сть, 1957, № 8, 29—30

При пневматич. транспортировании зерна горячей (400—600°) смесью топочных газов и воздуха на эксперим. установке ВНИИЗ (описание которой приводится) установлена возможность его дезинсекции. Найдены условия термич. дезинсекции, обеспечивающие гибель вредителей в межзерновом пространстве и внутри зерна. Стоимость дезинсекции 1 *т* зерна на установке производительностью 25 *т/час* составляет 1,9 руб. А. Емельянов

12814. Контроль нагрева зерна в шахтных зерносушилках. Горбис З., Жидко В., Мукомол.-элеват. пром-сть, 1957, № 8, 10—13

Проведены опыты измерения т-ры зерна в шахте сушилок ВИСХОМ и ВТИ-8 при помощи специально сконструированного прибора (с термопарами), описание и схема которого приводятся. Установлена значительная неравномерность нагрева и сушки зерна, обусловленная его засоренностью, неоднородностью по влажности, недостатками монтажа, задержкой зерна у стенок и на коробах, неравномерным распределением теплоносителя по подводящим трубам и по длине каждого короба. После устранения неравномерности нагрева было получено просушенное зерно нормального однородного качества. А. Емельянов

12815. Кондиционирование пшеницы паром. (Вариант скоростного кондиционирования зерна повышенной влажности). Тарутин П. П., Сообщ. и реф. Всес. н.-и. ин-т зерна и продуктов его переработки, 1957, вып. 3, 22—23

В результате проведенных опытов предложена следующая схема: 1) пропаривание пшеницы в течение 0,5 мин. с нагреванием до 40—60°; 2) удаление избыточного пара из межзернового пространства (0,5 мин. при т-ре зерна 30—45°); 3) отволаживание: 2 часа при т-ре зерна 25—40°. Кондиционирование паром проводят между черной и белой очисткой зерна. А. Емельянов

12816. Цвет муки из пшеницы нового урожая. Грир, Стюарт (Mehlfarbe und neuerntiger Weizen. Greer E. N., Stewart B. A.), Mühle, 1957, **94**, № 38, 494—495 (нем.)

Мука из пшеницы урожая 1956 г. в Англии имела значительно более темный цвет, чем обычно. Установлено, что изменение цвета вызвано неизвестным грибком (по-видимому, типа *Cladosporium*) с темно-окрашенным мицелием, растущим на поверхности зерен. А. Емельянов

12817. Метод микроопределения хлебопекарного качества пшеницы для селекционных целей. Копп (A small-scale quality test in wheat breeding. Copp L. G.), Nature, 1956, **177**, № 4512, 756—757 (англ.)

Описано применение седиментационного метода (Zeleny L., Cereal Chem., 1947, **24**, 465) для определения в малых навесках хлебопекарного качества пшеницы. Н. П.

12818. Приготовление муки с определенным содержанием влаги. Гримм (Herstellung von Mehlen mit bestimmtem Feuchtigkeitsgehalt. Grimm F.), Mühle, 1957, **94**, № 38, 491—492 (нем.)

Рассмотрены способы поддержания влажности в муке на заданном уровне при перемоле зерна в сухом состоянии и путем сушки муки горячим воздухом на пневматич. установках. А. Емельянов

12819. Новая фабрика макаронных изделий в Тимишоаре. — (Noua fabrică de paste făinoase din Timişoara. —), Rev. ind. aliment. prod. vegetale, 1957, № 5, 26 (рум.)

12820. Об определении содержания яичных продуктов в изделиях из теста с яйцом. Аккер, Димайр (Über die Bestimmung des Eigehaltes von Eierteigwaren. Acker L., Diemair W.), Z. Lebensmittel-Untersuch. und Forsch., 1957, **105**, № 6, 437—445 (нем.)

При сравнении весового метода, основанного на осаждении стеринов с помощью дигитонина (Hadorn H., Jungkunz R., Mitt. Lebensmittelunters. Hyg., 1952, **43**, 1), с фотометрич. методом, с использованием цветной р-ции Либермана (Riffart H., Keller H., Z. Lebensmitt. Untersuch.- und Forsch., 1934, 68, 113), 1-й оказался лучшим, 2-й давал слишком заниженные результаты. Для ориентировочных определений вполне пригодным оказался анализ общего содержания липоидов посредством спирто-бензольной экстракции с очисткой эфиром. Быстрые методы титрования пригодны лишь для грубой оценки. В. Гживо

12821. О роли белковых веществ хлеба в процессе его черствения. Ауэрман (Uber die Bedeutung der Eiweißstoffe beim Altbackenwerden des Brotes. Auermann L.), Brot und Gebäck, 1957, **11**, № 8, 177—181 (нем.)

См. РЖХим, 1957, 59519.

12822. **О влиянии различных факторов на результаты испытания муки на альвеографе Шопена.** Беге (Etude de différents facteurs influençant les résultats obtenus à l'alvéographe. Bégué M.), Techn. meunière, 1957, № 61, 7—12 (франц.)
См. РЖХим, 1957, 78710.

12823. **Физико-химические, биохимические, микробиологические и коллоидные явления в процессе изготовления хлеба.** Карниол (Fenomenele de natură fizico-chimică, biochimică, microbiologică şi coloidală ce se produc în timpul fabricării pîinii. Carniol Chimist Lilly), Rev. ind. aliment. prod. vegetale, 1957, № 4, 6—9 (рум.)

12824. **Опыты выпечки хлеба и печенья с применением инфракрасных лучей.** Юбиц (Erfahrungen über das Backen mit Infrarot. Jubitz W.), Wiss. Z. Karl-Marx-Univ. Leipzig, 1956—1957, **6**, № 1, 27—29 (нем.)
При выпечке печенья в тоннельной печи длиною 10 *м* с движущейся стальной лентой (шириной 60 *см*), облучаемой сверху и снизу ИК-лампами (соответственно 300 и 242 ламп по 250 *вт*) производительностью 250—350 *кг/ч*, время выпечки сокращается до 2,75—3,5 мин. при сохранении нормального качества продукции. Комбинированные печи с применением ВЧ-поля и ИК-облучения позволяют выпекать хлеб повышенного качества с сокращением времени выпечки вдвое. В связи с дороговизной этого способа выпечки проведены с положительными результатами предварительные опыты выпечки хлеба в печах, оборудованных только ИК-лампами. А. Емельянов

12825. **Витаминизация мучных изделий.** Джаканелли (Vitaminizzazione della pasta alimentare. Giacanelli E.), Selez. tecn. molit., 1957, **8**, № 7, 43—44 (итал.)
Обсуждается необходимость обогащения мучных изделий витаминами группы В, которые в процессе изготовления изделия разрушаются в бо́льшей степени, чем другие витамины. Приводятся кол-ва витаминов (*мг*/1 *кг* изделий), добавляемых в США к хлебу: B_1 1,1—1,8; B_2 0,7—1,6; PP 10—15; а также Fe 8—12,5; в другие изделия, соответственно, 8,8—11, 3,74—4,84, 59,4—74,8, 28,6—36,3. А. Марин

12826. **Энтальпия хлеба.** Манхейм, Стейнберг, Нелсон, Кендалл (The heat content of bread. Mannheim H. C., Steinberg M. P., Nelson A. I., Kendall T. W.), Food Technol., 1957, **11**, № 7, 384—388 (англ.)
Энергию, потребную для замораживания хлеба, определяли при помощи калориметра Дьюара. Образцы хлеба весом ~200 *г* помещали в герметически укупоренные банки. Измеряли уд. теплоту сухих в-в хлеба выше и ниже 0°. Для замораживания хлеба применяли т-ры −69, −80, −100, −200°. Определяли часть воды хлеба, превратившуюся в лед. Вычислена энтальпия хлеба для т-р от −45,5 до 24°. А. Емельянов

12827. **Контроль качества на бисквитном производстве.** Ханкс (Quality control in the biscuit plant. Hanks William), Biscuit and Cracker Baker, 1957, **46**, № 4, 41—44 (англ.)
Рассмотрена организация пофазного контроля качества сырья, полуфабрикатов и готовых бисквитов, обеспечивающая должное качество продукции. Л. Токарев

12828. **Производство карамели с хрустящей начинкой.** Лион (The manufacture of crunchy filled hard candies. Leon Simon I.), Food, 1957, **26**, № 311, 299—301, 317 (англ.)
Приведены рецептуры и технологии 13 сортов карамели. Карамельную массу уваривают в открытом котле на голом огне до т. кип. 162—169°. Начинки карамели масляно-сахарные, слои начинки чередуются с тонкими слоями карамельной массы. Для изготовления начинок применяют кокосовое и арахисовое масла, шоколад, мед, обжаренные орехи, миндаль, сахарную пудру, ароматизирующие в-ва. А. Кононов

12829. **Определение примеси посторонних жиров в какаопродуктах. Часть III. Упрощение метода определения посторонних жиров в различных продуктах какао с применением лабораторного аппарата для низкотемпературной кристаллизации глицеридов жирных кислот из органических растворителей, например ацетона.** Пурр (Über die Fremdfett-Bestimmung in Kakaoerzeugnissen. III. Vereinfachung der Fremdfett-Bestimmung in Kakaoerzeugnissen aller Art durch eine selbstherstellbare Laboratoriums-Apparatur zur Durchführung der Tieftemperatur-Kristallisation der Fettglyceride aus organischen Lösungsmitteln, z. B. Aceton. Purr A.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1956, **58**, № 10, 898—902; Gordian, 1957, **56**, № 1348, 14—17 (нем.)
Разработан метод анализа шоколадных изделий, с помощью сконструированного аппарата для глубокого охлаждения. 32 *г* жира, извлеченного из шоколада, помещают в 2-*л* колбу, расплавляют на водяной бане при 60° и растворяют в 400 *мл* безводн. х.ч. ацетона при 20° (начало кристаллизации). Колбу помещают в аппарат с т-рой хладоагента —14°, где она постепенно охлаждается в течение одного часа (конец кристаллизации). Для чистого масла какао (МК) выравнивание т-ры хладоагента и жира наступает через 34—36 мин., для МК, фальсифицированного добавлением других жиров,— через 28 мин. Через 1 час отделяют кристаллы жира. Для определения выхода глицеридов жирных к-т от 50 *мл* маточного р-ра отгоняют р-ритель под вакуумом при 60° и остаток сушат при 100° в течение 30 мин. Часть II см. РЖХим, 1958, 9644. Г. Шураев

12830. **Теория затвердевания шоколада** (Etude théorique de la solidification du chocolat d'après J. Koch. J.B.C.), Rev. confis., chocolat., confit., biscuit., 1956, **31**, déc., 22—24, 33 (франц.)

12831. **Удаление инородных тел из шоколадной массы.** Либиг (Aussonderung von Fremdkörpern in Schokoladenmassen. Liebig A. Walter), Rev. internat. chocolat., 1957, **12**, № 6, 240—241 (нем.)
Рекомендовано: проводить тщательную очистку бобов какао, орехов, миндаля и сухих фруктов. Шоколадную массу после вальцевания надо пропускать через магнитные аппараты для освобождения от ферропримесей и через малогабаритные ситовые вкладыши, вмонтированные в трубопроводы, для освобождения от бронзовых и остальных металлич., а также волокнистых и прочих примесей. Кувертюр перед подачей в глазировочную машину нужно пропускать через сито. Следует предупреждать появление огневки и других вредителей. В. Гурни

12832. **Мед в производстве конфет.** Чайлдс (Honey in candy manufacturing. Childs W. H.), Gleanings Bee Culture, 1954, **82**, № 3, 148—151 (англ.)
Рекомендуемое оборудование для мелкого ручного произ-ва и рецептура. Начало см. РЖХим, 1955, 33437. М. Г.

12833. **Качественные изменения крахмальных желейных конфет в процессе их старения.** Стерлинг (Retrogradation in a starch jelly candy. Sterling Clarence), Food Res., 1957, **22**, № 2, 184—191 (англ.)
При хранении крахмальной желейной массы (1—60 суток) установлено снижение содержания крахмала, растворимого в холодной воде, соответственное увеличение кол-ва крахмала, не растворимого в холодной воде, повышение мутности по мере удли-

нения срока хранения. В процессе хранения повышается содержание кристалич. в-в в крахмальном студне и наблюдается образование агрегатов, содержащих кристаллы крахмала и сахара. Отмечено некоторое увлажнение поверхности конфет, завернутых в водонепроницаемую пленку. Л. Сосновский

12834. **Дискуссия по статье Ставицкого «Микробиологические причины порчи шоколадных ликерных конфет». Р о м.— Ответ автора** (Uwagi do artykulu Stawicki Stanislaw «Mikrobiologiczne przyczyny psucia sie czekoladek likierowych». R o h m L b i g n i e w. Odpowiedz), Przem. spozywczy, 1956, **10**, № 1, 42—43 (польск.)

К РЖХим, 1956, 67082.

12835. **Новые пищевые продукты и способы производства. А т к и н с о н** (New food products and processes. A t k i n s o n F. E.), Food in Canada, 1957, **17**, № 4, 30, 32 (англ.)

Сообщение о н.-и. работах, проведенных лабораторией по переработке плодов и овощей опытной станции в Саммерленде (Канада). А. Кононов

12836. **Топинамбур как продукт потребления. К ю п п е р с - З о н н е н б е р г** (Die Topinambur als Nahrungs- und Genußmittel. K ü p p e r s - S o n n e n b e r g G. A.), Dtsch. Lebensmitt.-Rundschau, 1957, **53**, № 2, 40—45 (нем.)

Обзор. Многие страны используют топинамбур для произ-ва спирта, пива, фруктозы. В США изготовляют из него пищевые продукты. Во время войны топинамбур в Европе заменял картофель. Библ. 36 назв. Н. Токмачева

12837. **Новейшее усовершенствование оборудования для уборки урожая овощей, используемых для консервирования. К р о с б и** (Latest development in canning crop farm equipment. C r o s b y E d w i n A.), Canning Trade, 1957, **79**, № 42, 8—9, 10—11 (англ.)

Краткая информация о новейших уборочных машинах, применяемых для уборки урожая стручковой фасоли, томатов, огурцов, горошка, ионовой рядовой сеялке для посева горошка. В. Гживо

12838. **Определение степени зрелости зеленого горошка. Н и к о л а й с е н, Н и к о л а й с е н - С к у п и н а** (Wann sind Schotenerbsen pflückreif? N i c o l a i s e n N i c o l a i, N i c o l a i s e n - S c u p i n L i e s e l o t t e), Industr. Obst- und Gemüseverwert., 1956, **41**, № 2, 21—27 (нем.)

Проверка объективных методов определения оптимальной консервной стадии зрелости зеленого горошка показала, что текстурометр пригоден для этой цели, однако его показания зависят от сорта горошка. Определение степени зрелости на основе содержания нерастворимого в спирте остатка неприменимо для практич. целей ввиду его трудоемкости. Определение степени зрелости рефрактометрич. методом допустимо в полевых условиях, но нуждается в дальнейшем уточнении. Т. Сабурова

12839. **Изучение роли поздней уборки и запоздалой закладки на холодильное хранение груш сорта Бартлетт. Ф и ш е р, П о р р и т т** (Some recent studies in late harvesting and delayed cold storage of Bartlett pears. F i s h e r D. V., P o r r i t t S. W.), Proc. Amer. Soc. Hortic. Sci. 65. Ithaca, N. Y., 1955, 223—230 (англ.)

12840. **Хранение яблок. П е р т и к а р а** (Alcuni aspetti della conservazione delle mele. P e r t i c a r a G i u s e p p e), Freddo, 1957, **11**, № 2, 49, 51 (итал.)

Рассмотрены основные факторы, обусловливающие урожай яблок, а также их стойкость при хранении. Указано, что при 0° до +2° биохим. процессы и физиологич. нарушения в здоровых яблоках минимальны. А. Марин

12841. **Влияние промывания воздуха на хранение яблок. Б у х л о** (Der Einfluß der «Luftwäsche» auf die Lagerung von Äpfeln. B u c h l o h G.), Angew. Bot., 1956, **30**, № 6, 169—184 (нем.)

Описаны опыты по хранению яблок в плодохранилищах с искусств., охлаждением и с очисткой воздуха промыванием в спец. водяной душевой камере При промывании водой из воздуха удаляются летучие ароматич. в-ва, но не этилен, выделяемый плодами. Однако при 4° присутствие этилена не вызывает перезревания плодов. В плодохранилищах с установкой для промывания воздуха плоды сохраняются дольше и лучше, чем в обычных. Т. Сабурова

12842. **Хранение яблок в кондиционированном воздухе. С м о к** (Conservazione delle mele in «atmosfera condizionata». S m o s k R. M.), Agricoltore ferrar., 1957, **61**, № 7, 136—142 (итал.)

Приведены данные о хранении яблок в сезон 1955—1956 гг. в холодных (3—5°) герметич. складах с кондиционированным воздухом, содержащим, в зависимости от сорта яблок, 2—3% O_2, 5% CO_2 и 92% N. Способ признан перспективным. Указаны его преимущества и недостатки. Приведены 4 фотографии и схема размещения оборудования. А. Марин

12843. **Загар яблок при их зимнем хранении. Х а т т и н г е н** (Schälenbräune an Äpfeln im Winterlager. H a t t i n g e n R u t h), Gesunde Pflanzen, 1957, **9**, № 4, 65—68 (нем.)

Найдено, что загару — заболеванию, развивающемуся при длительном холодильном хранении, особенно подвержены сорта яблок, выделяющие большое кол-во ароматич. в-в (спиртов, органич. к-т, эфиров, альдегидов), напр. сорт Рамбур. Загар развивается преимущественно в период окончания дозревания яблок на зеленой неокрашенной стороне плодов. Для борьбы с загаром в США рекомендуется плоды, находящиеся на длительном холодильном хранении при 2—4°, через каждые 2—4 недели переносить на 24 часа в помещение с т-рой 15—25°. В Германии и в Дании применяют промывание воздуха в плодохранилище водой. Этилен при этом из воздуха не удаляется. Т. Сабурова

12844. **Влияние герметичных полиэтиленовых прокладок для тары на сохранность яблок сорта Желтые Ньютаунские из Уотсонвилла. Р а й а л л, У о т а** (Effects of sealed polyethylene box liners on the storage life of Watsonville Yellow Newtown apples. R y a l l A. L l o y d, U o t a M.), Proc. Amer. Soc. Hortic. Sci. 65 Ithaca, N. Y., 1955, 203—210 (англ.)

12845. **Влияние предуборочного опрыскивания гидразидом малеиновой кислоты на стойкость при хранении яблок сорта Делишес. К р а н д а л л** (Relation of preharvest sprays of maleic hydrazide to the storage life of Delicious apples. C r a n d a l l P. C.), Proc. Amer. Soc. Hortic Sci. 65 Ithaca, N. Y., 1955, 71—74 (англ.)

12846. **Влияние температуры около 0° на стойкость яблок сорта Мак-Интош. Ф и л л и п с, П о п с т, Ром** (The effect of temperature near 32 degrees F on the storage behaviour of McIntosh apples. P h i l l i p s W. R., P o a p s h P. A., R h e a u m e B. J.), Proc. Amer. Soc. Hortic. Sci., 65, Ithaca, N. Y., 1955, 214—222 (англ.)

12847. **Применение катодных лучей для предохранения плодов от порчи. М а к - А р д л, Н и к о л а с, У а й а н т** (Rays show big promise in curbing fruit decay. M c A r d l e F. J., N i c h o l a s R. C., W i a n t D. E.), Food Engng, 1957, **29**, № 4, 74, 76 (англ.)

Описаны опыты, проводившиеся с облучением персиков трех различных сортов. Изучалось влияние различных доз облучения: 75, 100, 125 и 150 тыс. ф.э.р. на снижение процента порчи персиков после их последующего 10-дневного хранения. Облучение при 150 тыс.

ф.е.р. оказалось наиболее эффективным и снижало порчу в среднем на 95% по сравнению с порчей необлученных плодов. Облучение не оказывало какого-либо неблагоприятного влияния на вкус, аромат и внешний вид плодов. В. Грживо

12848. **Мойка цитрусовых плодов. Калмар** (Cleaning of citrus fruit. Kalmar A. F.), Calif. Citrograph,. 1957, 42, № 9, 319 (англ.)

На упаковочных предприятиях Калифорнии плоды цитрусовых перед упаковкой отмывают от пыли, плесневых грибов и загрязнений и ополаскивают умягченной водой. В качестве очищающих средств применяют р-р мыла (при 46° ⩾ 2 мин.), а также спец. средства для омыления жирных к-т и эмульсии из нефтяных р-рителей. Мойка сопровождается очисткой щетками в спец. машине. Ранние апельсины при чрезмерной обработке этиленом и очистке щетками покрываются пятнами. При мойке их скорость вращения щеток уменьшают с 220 до 160—175 об/мин, в течение ⩽ 1 мин. и применяют щетки с редко расположенными пучками щетины. Вымытые плоды ополаскивают в отдельном агрегате и направляют в щеточный сушильно-полировальный агрегат. А. Кононов

12849. **Современные методы предварительной упаковки целых и нарезанных овощей и картофеля.** (Zeitgemäße Verpackung und Vorverpackung von naturbelassenem und kochfertig zugerichtetem Gemüse, von Kartoffeln und Pflanzen.—), Gartenbauwirtschaft, 1957, № 4, 66—68 (нем.)

В Австрии выпускают расфасованные плоды и овощи: кочанный салат и порей, яблоки в пакетах из полиэтилена; очищ. и нарезанные белокочанная и красная капуста и морковь; сортированный картофель в бумажных пакетах по 3 и 5 *кг*. Т. Сабурова

12850. **Необходимость замораживания аризонского салата-латука весеннего посева, поступающего в продажу. Стюарт** (Arizona spring lettuce refrigeration requirements during marketing periods. Stewart J. K.), Proc. Amer. Soc. Hortic. Sci. 65 Ithaca, N. Y., 1955, 387—392 (англ.)

12851. **Перспективы производства сушеных плодов и овощей.—** (Perspectivele industriei fructelor şi legumelor deshidratate.—), Rev. ind. aliment. prod. vegetale, 1957, № 5, 5—7 (рум.)

12852. **Лучшие сорта картофеля для сушки. Лобанова А. С.,** Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1957, № 8, 29—33

Установлено, что наиболее пригодны для сушки сорта картофеля Октябренок, Эпрон, Воронежский, Курьер, Лорх, Передовик, Берлихинген. Сушеный картофель сортов Лорх, Берлинхинген и Передовик при хранении менее стоек, чем остальные сорта. Г. Новоселова

12853. **Картофельные хлопья. Рюэди** (Kartoffelflocken. Ein Blick hinter die Kulissen der Kartoffelverarbeitung. Rüedi H.), Schweiz. Milchzeitung, 1956, 82, № 84, Bl. 2 (нем.)

Описана технология произ-ва сушеных картофельных хлопьев в Швейцарии. Чисто промытый картофель пропаривают и сушат на вальцовых сушилках или измельченный картофель прессуют и сушат полученные выжимки. От отжатого сока отделяют крахмал. Т. Сабурова

12854. **Производство картофельных хлопьев. Кординг, Уиллард, Эскью, Салливан** (Advances in the dehydration of mashed potatoes by the flake process. Cording James, Jr, Willard Miles, J., Jr, Eskew Roderick K., Sullivan John F.), Food Technol., 1957, 11, № 4, 236—240 (англ.)

Описаны опыты сушки картофеля в виде хлопьев на полузаводской одновальцовой сушилке. Диаметр барабана сушилки 61 *см*. При содержании в пюре 18,5—21,5% сухих в-в максим. плотность и миним. влажность хлопьев сухого картофеля получали при скорости вращения барабана ⩽ 2 об/мин. Барабан сушилки при этом нагревали паром (4,9—5,6 *ати*). При изготовлении хлопьев, содержащих ⩽ 5% влаги, скорость вращения барабана 1,8—2,3 об/мин. А. Кононов

12855. **Технология получения бобовых порошков. Волков Е. Н., Пятигорская Т. И.,** Всес. н.-и. ин-т онсерв. и овощесушильн. пром-сти, 1956, вып. 6, 151—160

Разработана технология произ-ва бобовых концентратов, не требующих варки и образующих готовое блюдо при обработке горячей водой. Процесс переработки включает: сортировку, очистку, обрушивание, отвеивание оболочки, мойку, замачивание, пропаривание, измельчение, разведение пюре и сушку пюре на вальцовой сушилке, с вакуумом или без вакуума. Изучено изменение колл.-хим. свойств бобовых при переработке, что имеет значение для способности готового концентрата связывать воду и переходить в р-р. М. Гарденин

12856. **Технологические основы сушки томатопродуктов термоизлучением и контактным способом. Сегал Е. Р.** Тр. Всес. н.-и. ин-т консерв. и овощесушильн. пром-сти, 1956, вып. 6, 124—134

В лаборатории изучены степень проницаемости массы ИК-лучами и установлены оптимальные условия для сушки; на ленточной сушилке определен режим сушки. Разработаны две схемы устройства сушилки термоизлучением: одно- и двухканальной. На эксперим. двухвальцовой вакуум-сушилке проведены опыты сушки контактным способом и разработаны режимы сушки и рекомендован тип вакуум-сушилки. Изучены изменения хим. состава томатопродуктов при сушке. М. Гарденин

12857. **О координации научно-исследовательских работ в области консервного производства. Рогачев В. И.,** Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1957, № 7, 28—30

Сообщение о Международном совещании работников консервной пром-сти. Г. Н.

12858. **Качество сырья — основа успеха работы консервной промышленности. Варенцов И. И.,** Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1957, № 7, 15—17

Сообщение о докладах, заслушанных на заседаниях секции сортоиспытания и хранения плодов и овощей Международного совещания работников консервной пром-сти, состоявшегося в Одессе. Г. Н.

12859. **Об ассортименте плодоовощных консервов, вырабатываемых в СССР и странах народной демократии. Наместников А. Ф.,** Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1957, № 7, 12—15

Описаны представляющие интерес для освоения овощные и плодо-ягодные консервы, экспонированные на Международном совещании работников консервной пром-сти, состоявшемся в Одессе. Г. Н.

12860. **Технологическая линия оборудования для производства томатной пасты. Порошин К. М., Петкевич В. П., Правда Е. И.,** Тр. Всес. н.-и. ин-та консерв. и овощесушильн. пром-сти, 1956 вып. 6, 14—32

Разработаны: 1) два варианта типовых линий для произ-ва томатной пасты в жестяных банках № 14 и стеклянных бутылях СКО 83-3, с использованием оборудования, разработанного ВНИИКОП, с установкой вакуум-аппаратов, имеющих выносной кипятильник, или с установкой двух вакуум-аппаратов, имеющих выносные кипятильники и работающих по принципу двухкорпусной выпарки; 2) к ним исходные данные для определения технико-экономич. показателей; 3) типовая линия оборудования для проведения складских

операций; 4) типовая линия оборудования для расфасовки томатной пасты в бутыли СКО 83—3 и 5) линия для отделения, мойки и сушки семян томатов.
М. Гарденин

12861. Изменение цвета томатопродуктов при их производстве и хранении. Гживо В. С., Немец С. М., Сюнякова З. М., Скопченко Г. А., Берх М. С., Тр. Всес. н.-и. ин-та консерв. и овощесушильн. пром-сти, 1956, вып. 6, 75—88

Изучалось влияние нагревания при атмосферном давлении, в вакууме и в атмосфере инертного газа на изменение цвета томатопродуктов. Изучение в лабор. условиях проведено с помощью нескольких методов, включая спектрофотометрич. и фотометрич. измерения цвета бензиновых и водно-спирт. вытяжек, с определением цвета путем сравнения с р-ром йода, приборами ЦНИЛКИП-ОНВ для непрозрачных в-в и по дисковому прибору с цветными эталонами. Установлено, что изменения цвета происходят в любом случае, но самое сильное изменение происходит в условиях продолжительного нагревания при более высокой т-ре в соприкосновении массы с медной поверхностью. В результате изучения 270 образцов выбран объективный метод оценки цвета томатопродуктов сравнением цвета вытяжки с йодной шкалой.
М. Гарденин

12862. Микробиология томатопродуктов. Рогачева А. И., Кострова Е. И., Тр. Всес. н.-и. ин-та консерв. и овощесушильн. пром-сти, 1956, вып. 6, 96—110

Описаны опыты по изучению фитонцидных свойств томатов и томатных листьев культурных и полудиких сортов, а также земляничного и мексиканского физалиса. Изучены микробиология и действие фитонцидов при произ-ве цельноконсервированных томатов, томатного сока и конц. томатопродуктов. На основе полученных результатов предложены практич. мероприятия, обеспечивающие при переработке томатов получение продуктов высокого качества. М. Гарденин

12863. Влияние томатов и томатопродуктов на развитие спор и токсинообразование ***Bac. botulinus.*** **Матрозова Р. Г.,** Тр. Всес. н.-и. ин-та консерв. и овощесушильн. пром-сти, 1956, вып. 6, 111—123

В результате изучения установлено, что в томатных соусах, цельноконсервированных томатах, томатных пюре и пасте споры *Bac. botulinus* не прорастают и погибают в зависимости от кислотности среды. При нейтр-ции (pH 6,5) томатопродукты становятся неактивными, а при неполной нейтр-ции (pH 5,5) сохраняют активность в зависимости от содержания сухих в-в.
М. Гарденин

12864. Центробежный испаритель для производства томатной пасты. Рабинер Н. Я., Тр. Всес. н.-и. ин-та консерв. и овощесушильн. пром-сти, 1956, вып. 6, 49—52

Описана конструкция центробежного испарителя, в котором продвижение увариваемого продукта и удаление конденсата происходит под действием центробежной силы. Аппарат состоит из корпуса диам. 0,8 *м*, высотой 4,5 *м*, внутри которого вращается (450 об/мин.) ротор диам. 0,6 *м*. Варка производится паром 2 *ати*, при разряжении 500 *мм* рт. ст. При уваривании с 30 до 45% сухих в-в аппарат делает 2,5 оборота в час, давая по 300 *кг* продукта. Расход мощности 10—12 *квт*.
М. Гарденин

12865. Механизация производства закусочных консервов из фаршированных и нарезанных овощей. Рабинер Н. Я., Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1957, № 6, 4—7

Описана технология произ-ва закусочных консервов из нарезанных перца, баклажанов, кабачков, с овощным фаршем и томатным соусом. Приведены схемы механизированных линий.
Г. Н.

12866. Диффузия воды и сахаров в компотах из кюстендилских синих слив. Янков (Принос към движението на водата и захарите при компота от кюстендилски сини сливи. Янков Ст.), Научн. тр. Висш. ин-т хранит. и вкус. пром-ст. Пловдив, 1956, **3**, 325—332 (болг.; рез. русск., англ.)

При стерилизации компотов плоды сильно теряют в весе, при последующем хранении вес плодов несколько увеличивается, но не достигает первоначальной величины. Через 15,5 месяцев хранения вес цельных плодов на 12%, а половинок на 10% меньше первоначального. Вес сиропа в компотах из цельных плодов увеличивается на 21,3%, а из половинок на 17,5%. Практическое выравнивание конц-ий сахара в плодах и сиропе наступает через 20 дней после стерилизации, но абс. выравнивание конц-ии не достигается даже через 15,5 месяцев хранения.
Т. Сабурова

12867. Новое пюре улучшенного качества из бананов. Норткатт, Геммилл (Advanced techniques give year-plus freshness to new banana puree. Northcutt R. T., Jr, Gemmill Arthur V.), Food Engng, 1957, **29**, № 4, 66—67 (англ.)

Краткое описание технологич. процессов с использованием последних достижений техники, начиная от дозирования плодов и кончая контролем качества и хранением консервов при 23°. Для произ-ва применяется способ асептич. консервирования; приведена схема линии произ-ва с указанием оборудования. Отмечается необходимость применения банок из белой нелакированной жести с эмалированными крышками. Новый способ сохраняет нежный вкус, цвет и другие свойства свежих зрелых плодов при хранении пюре в течение > 1 года при $\sim 20°$.
В. Гржи...

12868. Оценка качества плодовых и овощных консервов. Хаупт (Qualitätsprüfung von Obst- und Gemüsekonserven. Haupt Harald G.), Industr. Obst- und Gemüseverwert., 1957, **42**, № 6, 141—142 (нем.)

Приведены результаты оценки качества плодовых и овощных консервов, организованной для выяснения влияния неурожая 1956 г. на работу консервной пром-сти.
Н. Токмачева

12869. Контроль качества продукции на консервном заводе «Буфтя». Хершку, Бэлэгану (Cum se execută controlul calității produselor la fabrica de conserve «Buftea». Herşcu A., Bălăceanu I.), Rev. ind. aliment. prod. vegetale, 1957, № 4, 23—2... (рум.)

Описаны мероприятия, повысившие качество сырья и готовой продукции консервного з-да.
А. М.

12870. Факторы, влияющие на качество замороженных овощей. Джонс, Фергусон (Factors influencing the quality of frozen vegetables. Jones A. H., Ferguson W. E.), Canad. Food Inds, 1957, **28**, № ..., 21—22 (англ.)

Приведены данные о произ-ве замороженных плодов и овощей в Канаде в 1946 г. и в 1955 г. Бактериологич. обследование замороженных овощей 19 з-дов, проведенное в 1956 г., показало, что из 735 образцов, подвергнутых анализу, 548 образцов или 74,6%, содержали $> 100\,000$ микроорганизмов в 1 *г*. Причинами высокой обсемененности продукции являются: ненормальные задержки в технологич. процессе, перегрузка морозильного оборудования, отсутствие понимания требований санитарии. Исследовались замороженные горошек, стручковая фасоль, кукуруза в зернах и початках, цветная капуста, морковь, спаржевая капуста, спаржа, шпинат, лимская фасоль. Среднее кол-во микроорганизмов на 1 *г* продукта колебалось от 4000 до 2 830 000 при наблюдавшейся минимальной обсемененности 1000 микроорганизмов в ...

максимальной — 25 млн. на 1 *г* продукта. В. Грживо

12871. **Аскорбиновая кислота и ее применение в пищевой промышленности. Брошан** (L'acide ascorbique. Son emploi dans l'industrie alimentaire. Brochant Michel), Rev. techn. ind. aliment., 1957, 4, № 45, 53—55, 57 (франц.)

Аскорбиновая к-та (I) добавляется при замораживании плодов (яблок, груш, персиков, абрикосов, вишен) для предотвращения окислительного потемнения последних в кол-ве 330—450 *мг* I на 1 *кг* замороженного продукта в виде сахарного сиропа конц-ией 30—65° Бр. При засыпке плодов сахарным песком добавляют кристаллич. I. После 8—10 месяцев хранения в плодах обнаружено 70—80% добавленного кол-ва I. Дискутируется вопрос о добавлении I в плодово-ягодные соки для предотвращения изменения их окраски и для сохранения содержания в них витамина С. В. Гурни

12872. **Способы обработки, влияющие на качество флоридской замороженной земляники. Хувер, Деннисон** (Some treatments influencing the quality of Florida frozen strawberries. Hoover Maurice W., Dennison R. A.), Proc. Amer. Soc. Hortic. Sci. 65. Ithaca, N. Y., 1955, 188—194 (англ.)

12873. **Распад сахара в землянике и других ягодах при хранении их при низких температурах. Йордан, Зенгбуш** (Veränderungen des Zuckergehaltes von Erdbeeren und Früchten anderer Beerenobstarten nach Lagerung bei tiefen Temperaturen. Jordan Chr., Sengbusch R. v.), Züchter, 1957, 27, № 4, 186—187 (нем.)

Опыты показали, что за ~8 суток хранения земляники при т-ре от —15° до —20° практически убыли сахарозы (С) и к-т не происходит. За год хранения С почти полностью распадается. То же наблюдалось и для других ягод, содержащих С, в частности для малины. Скорость распада С в разных сортах земляники различна, и некоторые из них, после хранения ~9 месяцев, еще содержали некоторый остаток С. Приведены хроматограммы определения С в землянике в зависимости от длительности хранения и условий оттаивания. Н. Гарденин

12874. **Консервирование хрена. Хефнер, Павлетта** (Meerrettich. Probleme seiner Verarbeitung. Häffner H., Pawletta A.), Dtsch. Lebensmitt.-Rundschau, 1956, 52, № 10, 245—251 (нем.)

Установлено, что тертый хрен можно консервировать добавлением смеси: 100 *мг*‰ сернистой и 100 *мг*‰ бензойной к-т. Продолжительность хранения консервированного хрена 4 месяца зимой и 2 месяца летом. Для повышения остроты хрена рекомендуется добавление на 100 *кг* хрена 10 *г* 3%-ного спирт. р-ра горчичного масла. Рекомендуется добавление сахарина, так как сахар способствует забраживанию хрена и вызывает пожелтение. Т. Сабурова

12875. **Оценка качества консервированного хрена. Диллер** (Zur Beurteilung von Meerrettichkonserven. Diller H.), Dtsch. Lebensmitt.-Rundschau, 1956, 52, № 10, 251—253 (нем.)

Оценка качества консервированного тертого хрена возможна по содержанию золы и влаги. Повышенная зольность указывает на плохую мойку сырья, повышенная влажность — на разбавление хрена водою. Примесь других тертых овощей (репы) определяется микроскопированием. Приведена таблица хим. состава стандартного и недоброкачеств. тертого хрена. Т. Сабурова

12876. **Химические основы десульфитации плодовых соков. Пильник** (Die chemischen Grundlagen der Entschwefelung von Fruchtsäften. Pilnik Walter), Fruchtsaft-Ind., 1957, 2, № 2, 62—69 (нем.)

Опытами с виноградным соком и буферными р-рами (глюкоза + SO_2, при различных значениях pH) показано, что повышение т-ры р-ра ускоряет и смещает равновесие между содержанием связанной и свободной сернистой к-ты в сторону последней и понижает степень ее диссоциации. Производственные опыты показали, что при повышении т-ры нагрева сока десульфитация протекает значительно энергичнее, чем при более низкой т-ре, даже при наличии вакуума. Понижение значения pH также ускоряет десульфитацию. Т. Сабурова

12877. **Радиоактивное облучение плодовых соков. Швейсхеймер** (Radioaktiv bestrahlte Fruchtsäfte. Schweisheimer W.), Industr. Obst- und Gemüseverwert., 1957, 42, № 13, 289—290 (нем.)

Изложены основы стерилизации пищевых продуктов облучением. Приведены данные, характеризующие влияние различных доз облучения на стойкость и качество плодов и ягод и продуктов их переработки. Указывается, что доза 800 ф.э.р. смертельна для человека, 25 000 ф.э.р. убивает насекомых, 50 000—500 000 ф.э.р. убивает вегетативные формы микробов, 1 000 000—4 000 000 ф.э.р. разрушает споры, >5 000 000 ф. э. р. инактивирует токсины, вирусы и ферменты. Т. Сабурова

12878. **Применение холода при производстве плодовых соков. Нунцио** (Il freddo nella tecnologia dei succhi di frutta. Nunzio Balbino d el), Freddo, 1957, 11, № 3, 43, 45, 46 (итал.)

Доклад на национальном съезде по произ-ву плодовых соков, состоявшемся 30—31 марта 1957 г. в Реджо-ди-Калабрия (Италия). Обсуждены способы концентрирования соков охлаждением с последующим замораживанием и нагреванием с последующим охлаждением до 0°. Указаны положительные и отрицательные стороны способов, отмечено расширение применения холода в произ-ве и хранении соков. А. Марин

12879. **Сорбиновая кислота как консервант для плодовых соков. Заллер** (Sorbinsäure als Konservierungsmittel für Fruchtsäfte? Saller Walter), Fruchtsaft-Ind., 1957, 2, № 1, 14—19 (нем.; рез. англ., франц.)

Установлено, что сорбиновая к-та (I) в кол-ве 250 *мг/л* предотвращает брожение сока в течение нескольких недель. Присутствие I органолептически не определяется в соке до 400 *мг/л*, в вине до 300 *мг/л*. I дешевый и мало токсичный консервант. Н. Токмачева

12880. **Обогащение плодовых соков аскорбиновой кислотой. Эйткен** («C»-enriching tips for cost-watchers. Aitken H. C.), Food Engng, 1957, 29, № 3, 127 (англ.)

Сообщается о расширении выпуска в Канаде яблочных соков, обогащенных аскорбиновой к-той (I). Готовый продукт содержит 0,035% I. Ее добавляют к соку (с некоторым избытком из расчета потерь в процессе произ-ва и хранения) следующими способами: в виде конц. р-ра (до пастеризации), в виде конц. р-ра, непрерывно поступающего в трубопровод пастеризатора, в виде конц. р-ра, которым опрыскивают яблоки при дроблении, в виде таблеток, добавленных в стеклотару перед разливом сока. Т. Сабурова

12881. **Подготовка к фильтрованию виноградного и плодовых соков. Гейсс** (Filtrationsvorbereitung bei Trauben und Obstsäften. Geiß Wilhelm), Riechstoffe und Aromen, 1957, 7, № 5, 144—146 (нем.)

Обсуждаются общие положения и особенности различных методов осветления плодово-ягодных соков: ферментативный метод осветления; обработка сока желатиной и танином; осветление бентонитом. Т. Сабурова

12882. **Изучение методов использования винограда. VI. Изменение окраски виноградного сока сорта конкорд при хранении. А с о, Н а к а я м а, С а т о** (ビドウの利用研究. 第6報. コンコード種ブドウ果汁の貯蔵による色の變化について. 麻生清,中山悌三,佐藤昭雄),醱酵工學雜誌, Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technol., 1956, **34**, № 3, 127—133 (японск.; рез. англ.)

Изучено изменение интенсивности окраски опытных образцов виноградного сока, хранившегося в темноте при 30°, при ∼20°, при 0° и при ∼20° на свету. Показано, что изменение интенсивности окраски сока зависит в основном от т-ры хранения и мало зависит от освещаемости сока и от способа его предварительной обработки. Часть V см. РЖХим, 1957, 46654.

Т. Сабурова

12883. **Технологическая линия оборудования для производства томатного сока. П е т к е в и ч В. П.**, Тр. Всес. н.-и. ин-та консерв. и овощесушильн. пром-сти, 1956, вып. 6, 43—45

Кратко описана линия для произ-ва томатного сока в 3 *л* бутылях СКО 83-3, производительностью 30 *л/мин*. Гидравлич. транспортер подает томаты в роторно-элеваторную мойку. Вымытые томаты инспектируются на конвейре с душем и поступают в агрегат для произ-ва томатного сока марки КТСА-30. Полученный сок проходит сборник подогреватель ВНИИКП-2 и центробежным насосом КНП-Б через вторую секцию подогревателя КТСА-30 (нагретый до 95—97°) подается в модернизированный наполнитель КНЖК для разлива в атмосфере перегретого пара. Наполненные бутыли укупориваются, охлаждаются и этикетируются. Тара обрабатывается в спец. установке путем мойки, шпарки и сушки и нагретая поступает для наполнения. В линии предусмотрена установка приборов для автоматич. контроля и регулирования т-ры и давления.

М. Гарденин

12884. **Выбор марок нержавеющих сталей, пригодных для изготовления оборудования томатного производства. К о т л я р И. Х., П о н о м а р е н к о Р. М.**, Тр. Всес. н.-и. ин-та консерв. и овощесушильн. пром-сти, 1956, вып. 6, 61—67

Образцы нержавеющей стали марок ЭЯ1-Т, Я1-Т, Ж-1 и трубы из стали ЭЯ-1 испытывали на сопротивляемость коррозии в томатных пульпе, пюре и пасте, в остром томатном соусе и в сульфитированной томатной пульпе. После снятия окалины и шлифовки пластины выдерживали в томатопродуктах при различных условиях, более жестких, чем в процессах промышленной эксплуатации, а затем для определения потери веса промывали и взвешивали. Установлено, что марки ЭЯ1-Т, Я1-Т и ЭЯ-Т имеют высокую сопротивляемость коррозии и могут быть рекомендованы для изготовления аппаратуры. Стойкость же их против сульфитированной томатной пульпы оказалась недостаточной.

М. Гарденин

12885. **Выгружатель для липких плодов. У о к е р** (Adapt dumper to sticky fruit. W a l k e r J a c k), Food Engng, 1957, **29**, № 3, 67 (англ.)

Описано приспособленное для выгрузки фиников устройство выгружателя плодов авокадо из ящиков. Финики легче авокадо и отличаются липкостью, поэтому выгружатель оборудован автоматич. регулятором длительности операции. За 1 мин. машина освобождает 9 ящиков.

А. Кононов

12886. **Актуальные вопросы в области гигиены молока. З е л е м а н** (Stellungnahme zu aktuellen Fragen auf dem Gebiet der Milchhygiene. S e e l e m a n n M.), Kieler milchwirtsch. Forschungsber., 1957, **9**, № 3, 281—310 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Рассмотрено получение и пастеризация молока, мероприятия по борьбе с туберкулезом, бруцеллезом и маститом, мойка и дезинфекция посуды и оборудования. Библ. 39 назв.

А. П.

12887. **Производство аскорбиновой кислоты из пектина отходов овощей, кожуры апельсина и других плодов. Л и н Д и н - ч ж у н** (利用甜菜渣橙皮等果[illegible]製造維生素丙. 凌鼎鐘), 化學世界, Хуасюэ шицзо, 1955, № 8, 373—375, 381 (кит.)

Рассмотрены пути получения аскорбиновой к-ты (I) из глюкозы и ксилозы и схема получения I из пектина, содержащегося в отходах переработки овощей. Для получения I смешивали 1000 *г* отходов, 100 *г* пектазы и 10 *л* воды и оставляли на 7 суток при 40°. Получали 180 *г* галактуроновой к-ты и затем I. Тем же методом получали из 1 *кг* апельсинных корок 55 *г*, а из 1 *кг* корок грейпфрута 60 *г* I.

В. Требухин

12888. **Механизация приемки молока. Ш а ш к и н А.**, Молочн. пром-сть, 1957, № 8, 38—40

Описание устройств для механизации приемки молока на Смелянском молочноконсервном з-де. Приведены 3 схематич. чертежа.

А. П.

12889. **Охлаждение молока в ваннах большой емкости. Л а н г** (Milchkühlung im Großbehälter. L a n g O t t o), Dtsch. Molkerei-Ztg., 1956, **77**, № 36, 1217—1219 (нем.)

Охлаждение молока в больших емкостях дает возможность собирать сырое молоко за несколько дней и транспортировать его 1—2 раза в неделю в больших автоцистернах, что значительно сокращает издержки произ-ва. Изложены последовательность процесса охлаждения и устройство ванн. Даны 4 схемы.

А. Титов

12890. **Ализариновая проба при контроле молока. Ф е р р а р и** (Il saggio dell'alizarina nel controllo del latte. F e r r a r i L u i g i), Igiene mod., 1955, **48**, № 5-6, 374—379 (итал.; рез. франц., англ., нем., эсперанто)

Предложена р-ция для отличия молока коров, больных маститом. 2 *г* ализарина растворяют в 1 *л* этилового спирта (68°) и через 12 час. фильтруют. Молоко от здоровых животных при добавлении ализаринового реактива приобретает красновато-лиловый цвет и не дает осадка. Молоко от больных коров дает окраску желтоватого оттенка и хлопьевидный осадок.

Б. Афанасьев

12891. **Оценка точности определения кислотности молока титрованием. К л а р к, Г а р в и, П о з е н е р** (The precision of the estimated titratable acidity of milk. C l a r k e P a m e l a M., G a r v i e E l l e n I., P o s e n e r L. N.), Dairy Inds, 1956, **21**, № 7, 544—546 (англ.)

Изучение влияния техники сквашивания молока чистыми культурами на точность определения кислотности титрованием показало, что 30-кратное встряхивание закваски чистой культуры перед внесением ее в молоко почти в 2 раза увеличивает точность определений.

З. Лебедева

12892. **Ускоренный метод определения воды в молочных продуктах с реактивом К. Фишера. Ш а н д о р** (Tejtermékek víztartalmának gyors meghatározása K. Fischer-féle reagenssel. S á n d o r Z o l t á n), Élelm. ipar, 1956, **10**, № 10-12, 292—297 (венг.; рез. русск., нем., англ.)

К навеске в 0,2—0,4 *г* добавляют 5 *мл* абс. спирта и после 1,5 мин. взбалтывания 5 *мл* ксилола, затем титруют реактивом Фишера. Продолжительность определения 5—6 мин., результаты совпадают с данными, полученными высушиванием при 105° 5 час. Метод пригоден для определения влажности сыра, масла и сухого молока.

А. Прогорович

12893. **Факторы, влияющие на обезжиривание молока в сепараторах. Л е й т а н А., Ц и п е с Н.**, Молочн. пром-сть, 1957, № 8, 41—43

Указаны технич. условия процесса сепарирования молока на сепараторах СПМФ-2000, обеспечивающие содержание жира в обрате ⩽ 0,02—0,03%, и причины, вызывающие повышение жирности последнего. А. П.

12894. **Консервирование молока и молочных продуктов облучением. II. Пороки вкуса и запаха молока и сливок, вызванные ионизирующими излучениями, по данным органолептической оценки. Бирман, Проктор, Голдблит** (Radiation preservation of milk and milk products. II. Off-flavors in milk and cream induced by ionizing radiations as judged by organoleptic tests. Bierman G. W., Proctor B. E., Goldblith S. A.), J. Dairy Sci., 1956, 39, № 4, 379—390 (англ.)

Исследовано влияние дозы облучения катодными лучами высокого напряжения на появление нежелательных привкусов при стерилизации молочных продуктов (сливки, цельное и обезжиренное, пастеризованное, гомогенизированное и сгущенное молоко). Установлено, что качество продуктов снижается с увеличением дозы облучения, но интенсивность пороков вкуса и запаха колеблется в зависимости от продукта. Предельная доза облучения находится в интервале 7000—25 000 ф.э.р. Моментальная пастеризация не сказывалась заметно на чувствительности молока к облучению, но гомогенизация повышала устойчивость пастеризованного цельного молока. Увеличение содержания жира и воды в молочных продуктах способствовало повышенному образованию соединений, вызывающих пороки вкуса и аромата. Повышение общего кол-ва сухих в-в снижало чувствительность продукта к органолептич. изменениям. Библ. 28 назв. Часть I см. РЖХим, 1958, 9697. А. Годель

12895. **Мероприятия по техническому обеспечению производства пастеризованного молока при условии экономии материалов. Вельцхольм** (Die technischen Sicherungsmaßnahmen des Milcherhitzerbetriebes unter besonderer Berücksichtigung der Werkstofferhaltung. Wälzholz G.), Molk.-und Käser.-Ztg, 1956, 7, № 27, 879—884 (нем.)

12896. **Гибель *Micrococcus freudenreichii* и *Streptococcus thermophilus* при нагревании, в частности при кратковременной пастеризации. Коллинс, Данкли, Перри, Эдмондсон** (Thermal destruction of *Micrococcus freudenreichii* and *Streptococcus thermophilus* with particular reference to pasteurization without holding. Collins E. B., Dunkley W. L., Edmondson L. F., Perry R. L.), Appl. Microbiol., 1956, 4, № 3, 133—140 (англ.)

Исследованием устойчивости к высокой т-ре *M. freudenreichii* и *Str. thermophilus* при длительной (59,4—66,1°) и кратковременной (73,9—85,0°) пастеризации установлено, что эффективность кратковременной пастеризации для *M. freudenreichii* близка к длительной пастеризации; для *Str. thermophilus* отмечены отклонения. В. Богданов

12897. **Причины затекания джема в йогурт по стенкам стеклянной банки. Заградничек** (Příčiny zatékáni jamu v jogurtu podél stěn sklenice. Zahradniček Josef). Průmysl potravin, 1956, 7, № 3, 133—134 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

12898. **Деформация частиц растворов при сушке распылением. Жилов С. Н.**, Тр. Ленингр. технол. ин-та холодильн. пром-сти, 1957, 13, 107—113

Исследованием процесса превращения капли молока в сухую частицу установлено, что форма и структура частиц сухого продукта при распылительной сушке зависит от температурного режима. При сушке на поверхности сферич. молочных частиц после достижения критич. влажности появляются кратеры (при т-ре ниже 110° до 7—8 кратеров); при повышении т-ры воздуха выше 110° кратеры исчезают, частички опять становятся сферич. и внутри их образуется полость. Наличие или отсутствие кратеров на частицах сухого молока позволяет судить о степени нагрева молока в сушилке. А. Прогорович

12899. **Закваски для масла. Круковский** (Zakwasy maślarskie. Krukowski Kazimierz), Przegl. mleczarski, 1956, 4, № 7, 7—8 (польск.)

Приведены данные об ухудшении заквасок на ряде предприятий за счет обсемененности дрожжами, плесенями, бактериями кишечной группы, микрококками, а в осенне-зимний период спорообразующими палочками. Значительный процент среди них составляют бактерии, продуцирующие антибиотич в-ва, не разрушающиеся при пастеризации, уничтожающие чистые культуры закваски. Однако эти бактерии хорошо свертывают молоко и могут найти применение в молочной пром-сти. З. Фабинский

12900. **Применение дрожжей для повышения стойкости масла. Хаттовская** (Zastosowanie drożdży dla zwiększenia trwałościi masła. Hattowska Halina), Prace Inst. przem. mleczarsk., 1956, 3, № 2-9, 11—18 (польск; рез. русск., англ.)

Опытами введения дрожжей в виде эмульсии в масло при его изготовлении или совместно с закваской молочнокислых культур в сливки установлено, что добавление дрожжей в закваску при сквашивании сливок повышает стойкость сливочного масла в хранении. А. Прогорович

12901. **Сычуги северных оленей — ферментативное сырье для сыроделия. Друри С. М.**, Тр. Н.-и. ин-та с. х. Крайн. Севера, 1956, 2, 170—173

Исследования показали, что 1 *мм*³ закваски, полученной 4-часовым настаиванием измельченных высушенных сычугов северных оленей в воде, подкисленной HCl до pH 2,0, в соотношении 1 : 2,5, при 10-кратном разбавлении его водой свертывает 10 *мм*³ сборного молока кислотностью 20° Тернера при 35° в течение 4 мин. 9,9 сек.— 18 мин. 20,6 сек. в зависимости от возраста оленей. Наибольшей активностью сычужного фермента обладает молодняк оленей в возрасте 4—5 лет, в возрасте от 1,5 до 3,5 лет активность сычужного фермента сохраняется на высоком уровне. А. Прогорович

12902. **Сыроделие в Чехословакии. Кнез** (Naše sýry. Knĕz Václav), Výživa lidu, 1956, 11, № 6, 89—91 (чешск.)

Указания о подготовке сыра к потреблению и его хранению в торговой сети и домашних условиях. Начало см. РЖХим, 1957, 21456. Г. Т.

12903. **Брынза из коровьего молока. Войнов** (Бяло саламурено сирене от краве мляко. Войнов Димитър Г.), Животновъдство и вет. дело, 1956, 10, № 7, 36—39 (болг.)

Подробно описан технологич. процесс произ-ва брынзы. Указаны причины вспучивания и появления горечи брынзы и способы их устранения. Продукт имеет приятный вкус, умеренную плотность с консистенцией масла. А. Марин

12904. **Изготовление сыра из овечьего молока в Тунисе. Бюрки** (Frischkäseherstellung aus Schafmilch in Tunesien. Bürki Paul), Dtsch. Molkerei-Ztg, 1957, 78, № 38, 1242—1243 (нем.)

12905. **Аминокислоты и амины, содержащиеся в эмментальском сыре на 30-й и 90-й день выработки. (Экспериментальные исследования). Часть II. Салерно, Де-Паолис** (Gli amino acidi e le ammine presenti nel formaggio emmenthal a 30 e 90 giorni di eta. (Ricerche sperimentali) Nota II.), Salerno Alberto, De Paolis Polito), Latte, 1956, 30, № 9, 663—664 (итал.)

На 30-й день созревания сыра наблюдалось значительное уменьшение содержания аминокислот, за ис-

ключением аспарагиновой к-ты, конц-ия которой увеличилась в среднем до 0,650 *мг/г*. На 90-й день отмечалось увеличение содержания валина, лейцина + метионина, фенилаланина, аспарагиновой и глутаминовой к-т и пролина и уменьшение глицина, серина, тирозина, аланина, глутамина и треонина. На 30-й и 90-й день обнаружены незначительные конц-ии тирамина, аминомасляной к-ты, аспарагина, метионинсульфоксида + γ-аминомасляной к-ты. Часть I см. РЖХим, 1958, 9723.
Н. Славина

12906. **Ускоренный способ производства сыра чеддар. Крофорд** (The short time method for cheddar cheese manufacture. Crawford Robert J. M.), Dairy Inds, 1956, **21**, № 7, 534—536 (англ.)

Особенности метода: молоко пастеризуют при 68° 15 сек. и немедленно охлаждают до 21—24,5°. Чеддаризацию заменяют помолом. Сыр прессуют 48 час. при 15,5—18,5°. Применяют повышенное кол-во нормальной закваски в сочетании с тепло- и солетолерантными культурами. Для улучшения вкуса сыра рекомендуется в закваске использовать *L. bulgaricus*. Для сравнения приведен американский и австралийский способы произ-ва сыра чеддар.
Н. Баранов

12907. **Покрытие сыров защитными пленками. Воробьев А. И.**, Тр. Ленингр. технол. ин-та холодильн. пром-сти, **1957**, **13**, **35—40**

При внесении в обычную смесь для парафинирования сыров (60% парафина, 40% петролатума) 10—20% полиизобутилена (I) или 5% полиэтилена (II), или 2,5% II и 5—10% I, повышается прочность покрытия; усушка сыров, покрытых такими смесями, во время созревания и хранения почти полностью устраняется. I и II не сообщают сырам постороннего привкуса и запаха. Толщина пленки, вследствие высокой вязкости этих смесей, увеличивается. Новые покрытия лучше защищают сыры от плесневения, увеличивают сроки хранения и уменьшают затраты труда по уходу за ними.
А. Прогорович

12908. **Об освоении новых технологических процессов в мясной промышленности. Катрейн** (Pentru însuşirea temeinică a noilor procese tehnologice în industria cărnii. Kathrein I.), Rev. ind. aliment. prod. animale, 1957, № 6, 1—2 (рум.)

12909. **Применение ауреомицина для хранения быстрооткормленных уток. Верфель** (Použití, aureomycinu v úchově rychlovýkrmných kachen. Werfel F.), Průmysl potravin, 1957, **8**, № 7, 362—366 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Предложен способ продления срока хранения быстрооткормленных (скороспелых) уток, обычно не выдерживающих хранения > 1 недели. Обработка птицы 10 *мг/кг* ауреомицина тормозит развитие микрофлоры, в особенности микроорганизмов, вызывающих ослизнение и появление гнилостного запаха, и удлиняет срок хранения в свежем состоянии еще на 7—14 дней. Ауреомицин не оказывает влияния на цвет, вкус и аромат мяса птицы и разрушается при кулинарной обработке птицы.
А. Прогорович

12910. **Применение микроволновой энергии для сублимационной сушки. Копсон, Декаро** (Microwave energy in freeze-drying procedures. Copson David A., Decareau Robert V.), Food Res., 1957, **22**, № 4, 402—403 (англ.)

Проведены сравнительные опыты сушки замороженного бифштекса с применением и без применения микроволновой энергии (2450 *мкюри*), показавшие возможность ускорения сушки (до ∼ 5%-ной влажности) с 16 до 6 час.
А. Емельянов

12911. **Современная упаковка мясных изделий. Сообщение II. Вакуум-упаковка мясопродуктов с бактериологической точки зрения. Лейстнер** (Die neuzeitliche Verpackung in der Fleischwirtschaft. II. Mitt. Vakuumverpackung für Fleischwaren, bakteriologisch betrachtet. Leistner L.), Fleischwirtschaft, 1957, 9, № 5, 262 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Вакуум-упаковка при удалении O_2 (или введении в пакет N_2) в значительной степени улучшает внешний вид мясопродуктов. Жизнедеятельность аэробных микроорганизмов частично подавляется при т-ре от 1 до —2°, но анаэробы беспрепятственно размножаются, особенно на поверхности упакованного изделия. Сообщ. I см. РЖХим, 1957, 21468.
В. Гурин

12912. **Определение содержания влаги в соленой сельди и рыбных консервах методом высушивания лампой «Соллюкс». Иванов А. С.** Рыбн. х-во, 1957, № 8, 79—81

Навеску 1,6—2,0 *г* сушат в спец. алюминиевой бюксе с песком при 156—158° и напряжении 160—165 *в* (для соленой сельди) или при 175—178° и 180—185 *в* (для консервов) в течение 8 мин., или же при 185—188° и 190—195 *в* в течение 6 мин. Отклонение от стандартного метода ± 0,5%.
А. П.

12913. **Маринады, заливки и желе. Биглер** (Marinaden, Tunken und Gelees. Biegler Peter), Fischwaren- und Feinkostind., 1957, **29**, № 6, 89—92; Allgem. Fischwirtschaftszeitung, 1957, **9**, № 1, 118, 120—122 (нем.)

Даны рецептуры маринадов для рыбных деликатесных и закусочных продуктов (роллмопсов, деликатесной сельди, сардин и т. п.), томатных заливок для консервов; описаны способ приготовления прозрачного желе и его рецептура.
А. Юдицкая

12914. **О химическом составе дыма табака. III. Кислая фракция и уретан. Бонне, Нёйкомм** (Sur la composition chimique de la fumée du tabac. III. La fraction acide et l'uréthanne. Bonnet J., Neukomm S.), Helv. chim. acta, 1957, **40**, № 3, 717—721 (франц.)

В кислой фракции дыма табака установлено наличие фенолов: фенола, пирокатехина, резорцина и ментола; из ароматических к-т найдена бензойная к-та и предполагается присутствие одной или смеси фторкарбоновых кислот. В кислой фракции конденсата дыма сигарет не обнаружено канцерогенных в-в, но кислая фракция может в целом иметь канцерогенное влияние. Вероятно присутствие в дыме сигарет *n*-бензохинона. Ни в дыме, ни в ферментированном табаке уретан не обнаружен. Часть II см. РЖХим, 1957, 62541.
Г. Диккер

12915. **Никотиновая и глутаминовая кислоты, никотинамид и глутамин в дыме сигарет. Байск, Флауэрс, Уайлдер, Хобс** (Nicotinic and glutamic acids, nicotinamide, and glutamine in cigarette tobacco smoke. Buyske Donald A., Flowers John M., Jr, Wilder Pelham, Jr, Hobbs Marcus E.), Science, 1956, **124**, № 3231, 1080—1081 (англ.)

Методом хроматографии установлено наличие в дыме сигарет глутаминовой к-ты, глутамина, никотиновой к-ты и никотинамида. В дыме одной сигареты, изготовленной из равных кол-в табаков Брайт и Берлей, содержится 10 γ глутаминовой к-ты и 7 γ глутамина. В дыме одной сигареты, изготовленной из табака Брайт или Берлей или Восточного, найдено, соответственно никотиновой к-ты 13, 15 и 9 γ и никотинамида 6, 7 и 5 γ.
Г. Диккер

12916. **Регулируемая автоматическая машина-курильщик. Айлс, Шарман** (A versatile automatic smoking machine. Iles W. G., Sharman C. E.), J. Appl. Chem., 1957, **7**, № 7, 384—387 (англ.)

Описан автоматич. курильщик, засасывающий затяжку дыма при помощи металлич. мехов. Двойной кулак при помощи двух рычагов управляет движением мехов и клапана, включающего горящую сигарету (при расширении мехов) или наружный воздух

(при их сжатии). Улавливание в-в, содержащихся в дыме, осуществляется электростатически в стеклянной трубке длиной 156 *мм* непосредственно после мундштука, в котором закрепляется сжигаемая сигарета. Для снижения т-ры между сигаретой и электростатич. осадителем устанавливают небольшую съемную охлаждающую ловушку. Такие автокурильщики могут быть смонтированы параллельно (напр., по шесть) с кулачками на одной оси. Г. Диккер

12917. Пищевые красители. Фортунато (Coloranti per alimentari. Fortunato Marino), Chimica e industria, 1957, 39, № 6, 456—458 (итал.; рез. франц., англ., нем.)

О канцерогенном действии некоторых синтетич. пищевых красителей, употреблявшихся ранее и применяемых в Италии в настоящее время, в связи с работами конференций по пищевым красителям в Вене и Женеве в 1955 г. и в Вагенингене (Нидерланды) и Риме в 1956 г. В. Гурни

12918. Аналитический метод определения пропенилгваятола и ванилина. Инглис, Уоллерман (Analytical characteristics of propenyl guaethol and vanillin. Englis Duane T., Wollermann Louis A.), Food Res., 1955, 20, № 6, 567—574 (англ.)

Синтетический препарат пропенилгваятол (I) (фирменное название ванитроп) 1-окси-, 2-этокси- (4) пропенил-бензол применяют в пищевой пром-сти для замены ванилина (II) или в смеси с последним. Установлено, что колориметрич. метод определения II по Фолину-Денису (Association of Official Agricultural Chemists. Official Methods of Analysis, 1950, Washington) непригоден для анализа смеси I и II, так как I дает более интенсивную окраску, чем II. Метод может быть применен, если одно из этих соединений определяется непосредственно из смеси другим методом. Изучена способность к поглощению УФ-лучей I и II в нейтр., кислой и щел. средах. I имеет максимум поглощения при 256 *мμ*, такая же конц-ия II дает меньшее поглощение. В щел. среде максимум поглощения II лежит при 347 *мμ*, а I при этой длине волны имеет незначительное поглощение. Предложен спектрометрич. метод определения I и II из их смеси при pH 9 и указанных длинах волн. В. Гурни

12919. Новые крупные бункера для холодильного хранения. Смит (New bulk bin cuts handling costs, «stretches» freezer storage. Smith Walter), Food Engng, 1957, 29, № 6, 77—78 (англ.)

Описаны разборные ящики-бункера ($100,2 \times 87,5 \times 110,2$ *см*) для упаковки замороженных продуктов. Ящики состоят из складной железной рамы, в которой закрепляются дно, стенки и крышка, изготовленные из гофрированного картона. Ящик выстилают полиэтиленовым пакетом, соответствующим форме и размерам ящика. Ящик удобен для работы с автопогрузчиком и штабелеукладчиком. Т. Сабурова

12920. Контейнеры для транспортирования пищевых продуктов. Транку (Utilizarea contenerelor pentru transportul produselor alimentare. Trancu H.), Rev. ind. aliment. prod. vegetale, 1957, № 1, 23—25 (рум.)

Описаны контейнеры с колесами (передними, поворачивающимися под углом $\leqslant 90°$) размером $2 \times 1 \times 1,3$ *м* с разборной боковой стенкой, применяемые в РНР для транспортирования пищевых продуктов. А. М.

12921. Испытание нового дезинфицирующего средства TEGO 51. (Kopenhagen-Amager). Хансен (Über Versuche mit dem Desinfektionsmittel TEGO 51 in De Forenede Konserversfabrikker A/S, Kopenhagen-Amager. Hansen Peter Chr.), Industr. Obst- und Gemüseverwert, 1957, 42, № 2, 25—27 (нем.)

Испытание препарата TEGO 51 на плодоовощной консервной ф-ке дало положительные результаты. При распылении в цехах 2%-ного его р-ра бактериальная обсемененность воздуха снижалась на 81%. Хорошие результаты дает обработка препаратом оборудования и стеклотары. Общий процент бомбажных консервов на з-де снизился с 3,4 до 1,1%. Т. Сабурова

12922 П. Способ приготовления сухого крема из зерна (Procédé de préparation de crèmes de céréales à l'état sec) [Friedrichsdorfer Zwieback- und Nährmittelfabrik Milupa-Pauly G. m. b. H.]. Франц. пат. 1118670, 8.06.56

Высушенное зерно измельчают до величины частиц 5—20 μ, затем вводят в атмосферу, насыщенную парами воды под давлением 1—2 *атм* при $\sim 85—90°$ для клейстеризации крахмала, или нагревают при 100—140° (предпочтительно при 120—125°) и нагретую массу опускают в воду с таким расчетом, чтобы т-ра массы снизилась до 80°. К началу обработки регулируют pH продукта на уровне 6,5—7,5. Смешивают с мукой пищевые соли, напр. NaCl, предпочтительнее после клейстеризации. Напр., полностью высушивают 100 *кг* зерен овса при pH 6,2 с 25 *г* бикарбоната Na, затем измельчают до величины частиц ~ 10 μ и нагревают в котле при $\sim 125°$. Затем нагревают массу, в горячем состоянии засыпают в воду (т-ра 80°) при постоянном взбалтывании. Оклейстеризованную массу высушивают до воздушно-сухого состояния, затем к полученной муке добавляют 1 *кг* сульфата Na. А. Емельянов

12923 П. Способ производства сухих овощных или плодовых смесей. Кёнигер (Verfahren zur Herstellung von getrocknetem Mischgemüse, Mischobst od. dgl. Koeniger Walther). Пат. ФРГ 941403, 12.04.56

Для повышения однородности концентрата смешивание отдельных компонентов, входящих в состав смесей, производят до сушки. Плоды или овощи перед смешиванием тонко измельчают, или заранее перемешивают и после этого измельчают смесь, и затем сушат. Т. Сабурова

12924 П. Покрытие сушеных плодов защитной пленкой. Кассер (Coating fruit. Kasser Morris). Пат. США 2752250, 26.06.56

Патентуется способ и аппарат для покрытия поверхности сушеных плодов (СП) тонкой защитной масляной пленкой, придающей им красивый блеск и защищающей их от изменения окраски, окисления, развития плесени и образования налета сахара. СП покрывают неокисляющимися растительными маслами, содержащими или не содержащими антиоксиданты, или очищ. минер. маслами. СП, напр. чернослив последовательно пропускают на сетчатом траспортере через горячую водяную баню, масляную баню, холодную водяную баню (где происходит застывание пленки), горячую водяную или паровую баню (для поступления масла в углубления и поры плодов и удаления его избытка) и сушилку. Некоторые СП, напр. абрикосы, минуя горячую водяную баню, направляют в масляную баню, затем горячую водяную или паровую и сушилку. Даны 2 схемы установок для обработки СП. Метод особенно рекомендуется для покрытия защитной пленкой чернослива, инжира, изюма. Т. Сабурова

12925 П. Изготовление концентрированного пюре. Талберт, Пауэрс (Preparation of concentrated purees. Talburt William F., Powers Myron J.) [United States of America as represented by the Secretary of Agriculture]. Пат. США 2752253, 26.06.56

Патентуется способ произ-ва консервированного или замороженного плодового пюре с повышенным содержанием сухих в-в, что дает экономию тары при расфасовке и площади при хранении пюре и обеспечивает получение продукта более высокого качества. Цельные неповрежденные плоды подсушивают в камерной или туннельной сушилке, в горячем состоянии протирают;

полученное пюре разливают в банки, закатывают и стерилизуют при 100° 2—5 мин. или замораживают. Пюре содержит 20—50% сухих в-в. Метод особенно рекомендуется для произ-ва пюре из абрикосов, слив, вишен, винограда, нектаринов, инжира. Напр., мытые абрикосы сушат при 88° до снижения веса на 50%; протирают в горячем состоянии при 71—73; пюре, содержащее 30% сухих в-в, разливают в банки при 66—88°, закатывают и стерилизуют 5 мин. при 100°.
Т. Сабурова

12926 П. Консервирование плодового сока. Бреман (Procédé de conservation des jus de fruits. Brémant Albert). Франц. пат. 1108670, 16.01.56

Свежеотпрессованный сок немедленно охлаждают до 0°, фильтруют, замораживают в форме брусков, укладывают в холодильной камере штабелями и хранят при −15°. По мере надобности сок размораживают без доступа воздуха, разливают в бутылки при 0° и насыщают под давлением CO_2 или добавляют консервант.
Т. Сабурова

12927 П. Производство концентрата, предназначенного для приготовления клецок, из промытого, очищенного и измельченного картофеля. Вернер (Verfahren zur Herstellung eines zur Bereitung von Klößen geeigneten Dauerpräparates aus gewaschenen geschälten und geschnitzelten Kartoffeln. Werner Bernhard), Пат. ГДР 11979, 13.08.56

Картофель моют, чистят, измельчают, промывают в холодной воде для удаления крахмала, прогревают 2—3 мин. на горячей водяной бане, охлаждают холодной водой, добавляют ранее отмытый крахмал, сушат, размалывают в крупный порошок. Готовый продукт сохраняет 92% питательных в-в картофеля.
Т. Сабурова

12928 П. Способ производства сухих концентратов из картофеля, других овощей и плодов. Кёнигер (Verfahren zur Herstellung eines aus Kartoffeln einerseits und Obst oder Gemüse anderseits bestehenden Trockengutes. Koeniger Walther). Пат. ФРГ 942733, 9.05.56

Патентуется способ произ-ва сухих концентратов в виде хлопьев или крупы. Измельченный сырой или вареный картофель предварительно смешивают с пюре из других овощей или плодов и смесь сушат на вальцовых или других сушилках. Отличается от патента 941403 (см. РЖХим, 1958, 12923) тем, что перемешивание компонентов производят с одновременным дополнительным измельчением на трехвальцовой, или коллоидной, или какой-либо другой подобной мельнице. Готовый продукт отличается большой однородностью и стойкостью при хранении. Используется для приготовления супов или овощного пюре.
Т. Сабурова

12929 П. Производство сыров проволон и качкавал. Стал (Provolone and cacciacavallo cheese manufacture. Stahl Raymond T.), [Swift & Co.]. Пат. США 2746847, 22.05.56

Патентуется устройство сыроизготовителя с приспособлением для формовки, подпрессовки и выгрузки из него сыров типа проволон и качкавал при помощи сжатого воздуха. Сыроизготовитель представляет двухстенную вертикальную ванну с дном конусообразной формы. В межстенном пространстве имеется змеевик, предназначенный для подогрева водой или паром содержимого ванны. Через штуцер в крышке, герметически закрывающей ванну, подается сжатый воздух; рабочее давление 1,0—1,4 *ати*. В центре конуса дна имеется цилиндрич., выходящий наружу патрубок, предназначенный для формовки, подпрессовки и выгрузки сырной массы из ванны действием сжатого воздуха. Диаметр патрубка приблизительно соответствует диаметру сырных головок. Приведена схема сыроизготовителя.
Г. Титов

12930 П. Бескорковый брусковый швейцарский сыр. Тьюлан, Томас, Ричардсон (Rindless block swiss cheese. Tulane Roy G., Thomas Griffith H., Richardson Merill) [State of Wisconsin]. Пат. США 2727823, 20.12.55

При произ-ве бескоркового эмментальского сыра, называемого в США швейцарским, в качестве промежуточной стадии прессуют из сырного зерна, не подвергавшегося созреванию, брусок сыра, имеющий шестигранную форму. Одна из граней имеет вогнутость, объем которой составляет 15% от объема всего бруска.
В. Страхов

12931 П. Способ повышения стойкости аромата кофе и кофейных напитков. Бейттер (Verfahren zur Steigerung der Aromabeständigkeit von Kaffee und kaffeeähnlichen Mitteln. Beitter Helmut). Пат. ФРГ 952145, 08.11.56

Для повышения стойкости запаха кофе и кофейных напитков (растворимого кофе, заменителей кофе) увеличивают естественное содержание в кофе мальтола введением добавочного кол-ва последнего (1—2%) или мальтолсодержащих в-в. Мальтол вводят в глазурь и кандировочное средство или смешивают мальтолсодержащие в-ва с тонко размолотым обжаренным кофе. Кофейные напитки, напр. солодовый кофе, обогащают мальтолом по второму способу. Пример. 50 *кг* кофе в зернах обжаривают обычным способом. К глазури или кандировочному средству добавляют 50—100 *г* мальтола, после чего кофе глазируют или кандируют обычным способом. После обжарки зерна быстро охлаждают, чтобы предотвратить потерю летучего мальтола от воздействия высокой т-ры. Потерю мальтола восполняют также повышением его дозы при добавлении к глазури и кандировочному средству. Приведены примеры добавления мальтола к молотому кофе и к кофейным напиткам.
В. Гурни

12932 П. Способ получения веществ и групп веществ, обусловливающих органолептические свойства табачных изделий. Гримм, Грунвальд (Verfahren zur Gewinnung von Stoffen und Stoffgruppen, welche vornehmlich Geruch und Geschmack der Tabakwaren beim Rauchen bestimmen. Grimm Hans Georg, Grunwald Georg), Пат. ФРГ 949151, 13.09.56

Для извлечения из отходов табака в-в, положительно влияющих на аромат и вкус дыма табака, эти отходы последовательно обрабатывают органич. р-рителями (бензолом или трихлорэтиленом), водою и затем разбавленными минер. к-тами (напр., серной), после чего извлеченные в-ва выделяют из р-ров хим. и физ. методами. Напр., 100 *г* табачной пыли обрабатывают трихлорэтиленом и, после упаривания под вакуумом, получают 10,2 *г* темно-зеленого экстракта. Последний с 40 *см*³ метанола кипятят с обратным холодильником в течение часа, охлаждают, фильтруют, промывают остаток 40 *мл* метанола, вновь фильтруют, нагревают на водян. бане для удаления остатка р-рителя, после чего остается 3,2 *г* темноокрашенной массы, содержащей углеводороды и другие высокомолекулярные компоненты табака. Смесь разделяют на отдельные в-ва, которые примешивают к табаку для смягчения вкуса.
Г. Диккер

12933 П. Способ консервирования ароматических и вкусовых веществ (Verfahren zum Konservieren von Geruchs- und Geschmacksstoffen) [Gerhard Rischkopf]. Пат. ФРГ 953997, 13.12.56

Ароматич. и вкусовые в-ва, применяемые в качестве добавок к пищевым продуктам, содержащим воду, напр. лимонадам, кремам, пудингам, супам и др., а также к косметич. водн. препаратам, напр. туалетной воде, жидкому шампуню и др., соответственным образом адсорбируют высокомолекулярными кол. органич. соединениями, расщепляющимися под действием фер-

ментов, напр. альгинатами, пектинами, белковыми в-вами, крахмалом и др., и после подсушивания смешивают с ферментом, способным расщеплять данное высокомолекулярное соединение. К полученному продукту добавляют кислую соль, к-ту или буферную смесь (фосфаты, лимонную к-ту и др.) в таком кол-ве, чтобы при растворении его в воде обеспечивался оптимум pH для данного фермента. К продукту добавляют также индикатор, указывающий на полноту расщепления высокомолекулярного в-ва в водн. среде.

В. Гурни

См. также: Хим. состав овса и овсяных круп 5294Бх. Хим. определение активности витам. Е в зернопродуктах 5297Бх. 40 лет хлебопекарной промышленности 10224—10227. Влияние выпечки на пищевую ценность белков ржаного хлеба с добавкой обезжиренного сухого молока 5257Бх. Определение доброкачественности пищевых смешанных сиропов 1278Бх. Хим. состав корнеплодов 5305Бх. Зависимость между содержанием сахара и вкусом сахарной кукурузы 5296Бх. Содержание сахаров и к-т в вишне при хранении 5306Бх. Простейшее качественное определение ДДТ и гексахлорана в плодах и овощах 12335. Определение аскорбиновой к-ты в соке черной смородины 4121Бх. Содержание аскорбиновой к-ты в томатах в зависимости от освещ. 4690Бх. Сравнение белков молока, коагулированных различными створаживающими ферментами 4256Бх. Витамин А в молочных продуктах 5236Бх. Связывание железа с белком в молоке 5237Бх. С. В. молочных заводов 11764. Исследование белков акулы и ската 4778Бх. Значение микроэлементов в питании 5230Бх. Влияние варки на пищевую ценность пищи 5234Бх. Содержание никотиновой к-ты цинка в пищевых продуктах Тат.АССР и Морд.АССР 5243Бх, 5244Бх. Обмен органич. к-т в листьях табака 4688Бх. Микрохимич. определение никотина в табаке 11078. Аминокислоты листьев чая 5300Бх. Произ-во поваренной соли 11862, 11863. Тара для консервов 11703. Исследование муки 4172Бх

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ (Часть 4)

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ. ПЛАСТМАССЫ

Редакторы *А. А. Жданов, Н. С. Левкина*

12934. **Пластмассы в промышленности. Симор** (Plastics. Seymour Raymend B.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 9, Part 2, 1629—1638 (англ.)

Обзор литературы по развитию пластич. масс за последние 10 лет, по конструкциям из пластмасс, пластмассовым трубам, а также ячеистым пластикам, полиэтилену, виниловым пластикам, фторсодержащим пластикам, полиэфирам, эпоксидным и другим смолам. Библ. 295 назв. Н. Л.

12935. **Пластмассы и их применение. Ритман** (Kunststoffe und ihre Verwendugsmöglichkeiten. Rittmann Gerhard), Ind. Rundschau, 1957, 12, № 1, 10—16 (нем.)

Обзор. Отмечено, что в ФРГ за период 1950—1955 гг. при общем росте промышленной продукции на 80% выпуск пластмасс увеличился на 225%. Л. Песин

12936. **Пластмассы в химическом аппаратостроении. Рейххерцер** (Kunststoffe im chemischen Apparatebau. Reichherzer R.), Österr. Chem. Ztg., 1955, 56, № 5-6, 72—77 (нем.)

12937. **Изготовление насосов из пластмасс, стойких к действию агрессивных жидкостей. Андерс** (Zur Herstellung von Säurepumpen aus Plasten. Anders Heinz), Österr. Plastic-Rundschau, 1955, № 1/2, 3—6 (нем.)

12938. **Применение пластмасс в электротехнике. Ли Ши-цзинь** (電工用塑膠. 李世瑨), 電世界, Дянь шицзе, 1957, № 9, 413—416 (кит.)

12939. **Применение пластмасс в сельском хозяйстве. Поццо** (Le materie plastiche nell'agricoltura. Pozzo R.), Materie plast., 1957, 23, № 9, 715—728 (итал.) Обзор. Библ. 22 назв. Начало см. РЖХим, 1957, 78385.

12940. **Упаковочный материал. Итоги 1956 г. в области синтетических смол. Фукуватари** (包装.1956年の話題. 福渡七郎), 樹脂加工, Дзюси како. Resin Finish. and Applic., 1957, 6, № 5, 25—27 (японск).

Обзор. Библ. 6 назв.

12941. **Обзор пленочных и листовых материалов. Моррисон** (Survey of film and sheeting. Morrison Laura E.), Mod. Plast. Encycl. issue, 1954, 32, № 1A, 748—749, 752, 756 (англ.)

12942. **Методы изготовления пленочных и листовых материалов. Радклифф** (Processing film and sheeting. Radcliffe M. R.), Mod. Plast. Encycl. issue, 1954, 32, № 1A, 758—760, 762 (англ.)

Обзор. Библ. 15 назв.

12943. **Систематика и производство пластических масс. Карс** (Systematik und Herstellung von Kunststoffen. Kahrs Karl-Heinz), Gaswärme, 1956, 5, № 12, 410—415 (нем.)

Рассмотрены: понятие термина «пластические массы»; механич. свойства высокополимеров (СК, пластич. масс, синтетич. волокон); история развития пластмасс (П), классификация П; мировое произ-во П за 1954—1955 гг. и произ-во П в США и ФРГ; сравнительные данные произ-ва П и цветных металлов; способы произ-ва полимеризационных и поликонденсационных П. Приведены механич. свойства полиэфиров с наполнителями и других П в сравнении с механич. свойствами стали и алюминия. С. Шишкин

12944. **О термине «полиэфир». Тевес** (Über die wechselnde Bedeutung des Begriffes «Polyester». Tewes G.), Kunststoff-Rundschau, 1956, 3, № 7, 241—243 (нем.)

Даны предложения по классификации насыщ. и ненасыщ. полиэфиров. Л. Песин

12945. **К терминологии и классификации полиэфиров (Замечания к работе Тевеса). Хаук** (Zur Begriffsbildung und Einteilung für Polyester (Bemerkungen zur Arbeit von Tewes G.), Hauck K.-H.), Kunststoff-Rundschau, 1956, 3, № 7, 243—244 (нем.)

См. предыдущий реферат. Л. П.

12946. **О термине «полиэфир» (Дискуссия). Зауэр** (Über die wachselnde Bedeutung des Begriffes «Polyester». (Diskussion). Sauer.— Stellungnahme Nr. 2), Kunststoff-Rundschau, 1956, 3, № 10, 373—374 (нем.)

См. предыдущий реферат.

12947. **Исследование кривой растяжения непластифицированного и пластифицированного полиамида. Голдовский Е. А., Гойхман И. Э., Шоссель Е. З.**, Научн. тр. Моск. технол. ин-та легкой пром-сти, 1956, сб. 7, 75—79

В результате исследования кривых растяжения (20°, скорость деформации 2 *мм/мин*) образцов поликапролактама, непластифицированного и пластифицированного резорцином, вырубленных из анизотропной пленки (мол. в. ~ 14 000) параллельно и перпендикулярно направлению предварительной ориентации, а также под углом 45°, установлено, что на кривых растяжения перпендикулярно ориентации между первым и вторым участками имеется переходная зона в виде горба; отношение $\sigma_{горб}/\sigma_2$ с введением в поликапролактам резорцина уменьшается. Л. Песин

12948. **Самопишущий аппарат для изучения теплостойкости пластиков. Уотсон, Армстронг, Кеннеди** (An autographic apparatus for the study of thermal distortion. Watson M. T., Armsrong G. M., Kennedy W. D.), Mod. Plastics, 1956, **34**, № 3, 169, 170, 172, 174, 176, 178, 258, 259 (англ.)

Описан новый прибор (П) для определения удлинений и изгиба в больших и малых образцах в зависимости от т-ры, повышающейся со скорость 2° в 1 мин. П состоит из печи с принудительной циркуляцией воздуха от вентилятора через нагревательные элементы сопротивления; скорость повышения т-ры устанавливается спец. регулятором. В печи имеются 5 приспособлений для крепления образцов; удлинение определяется по превращению механич. перемещения образца, соединенного с сердечником трансформатора, в электрич. потенциал. П пригоден для испытания стержневых образцов, пленок, пряжи. П после включения работает почти автоматически. Приведены результаты испытаний прессованных и литых изделий для установления влияния содержания пластификаторов, кристаллизации; пленок и нитей для установления влияния ориентации и кристаллизации. Е. Хургин

12949. **Новые высшие виниловые эфиры. Ремон** (Nouveaux esters vinyliques supérieurs. Remond J.), Rev. prod. chim., 1956, **59**, № 1231, 423, 425, 427, 429—431 (франц.)

Обзор методов получения, свойств и полимеризации 19 виниловых эфиров высших жирных к-т и 16 виниловых эфиров ароматич. к-т. Описаны промышленные методы полимеризации и сополимеризации винилпропионата, винилбутирата, винил-2-этилгексаноата, винилформиата, винилкротоната, свойства и применения полимеров и сополимеров в произ-ве лаков и эластомеров. Библ. 25 назв. + 35 назв. патентов в тексте. Л. Песин

12950. **Упаковочные материалы. Обзор за последние 12 месяцев. Осуин** (Protective wrappings. A survey of the last twelve months. Oswin C. R.), Brit. Packer, 1957, **19**, № 1, 72—74 (англ.)

Обзор по термопластам. Библ. 49 назв. Л. П.

12951. **Полиэтиленовые трубы. Холланд** (Polyethylene pipe. Holland B.), S. P. E. Journal, 1956, **12**, № 12, 18—19 (англ.)

Преимущества, недостатки труб и способы их соединения. Отмечено, что в 1955 г. выпущено ~ 17 000 *т* труб диаметром до 6 дюймов. Е. Хургин

12952. **Производство виниловых смол.—** (Vinil resin production.—), Canad. Plast., 1956, 18—20, 22, 24—25, 45 (англ.)

Обзор и описание произ-ва винилхлорида, его полимеров и сополимеров фирмой Canadian Resins and Chemical Ltd. В. Гринблат

12953. **Формование пластизолей. Кауфман** (Plastisol molding. Kaufman W. J.), Mod. Plast. Encycl. issue, 1954, **32**, № 1A, 191—192, 194 (англ.)

Обзор. Библ. 5 назв.

12954. **Применение труб из пластмасс. Дальман** (Die Anwendung von Kunststoffrohren. Dahlmann Heinz), Kunststoff-Rundschau, 1957, **4**, № 1, 8—16 (нем.)

Обзор свойств, методов монтажа и применения труб из жесткого поливинилхлоридного пластика и полиэтилена. Л. Песин

12955. **Новые пластические массы фторопласт-4 и фторопласт-3. Розен И. Ф.,** Мед. пром-сть СССР, 1957, № 7, 47—49

Приведены характеристика и физ.-мех. свойства фторопластов, их преимущества и недостатки, а также области применения (для фторопласта-4; уплотнительные детали, трубы, гибкие шланги, вентили, краны для работы в агрессивных средах, для упаковки лекарственных в-в и т. п.; для фторопласта-3: плоские прокладки для открытых фланцев, для изготовления смотровых стекол, для покрытий и т. п.). Н. Левкина

12956. **Характеристика фторсодержащих смол. Кесуги** (弗素樹脂の一般的特性. 小杉正治), 秋田化學技術協會誌, Акита кагаку гидзюцу кёкайси, 1957, № 9, 71—74 (японск.)

12957. **Поливиниловый спирт. Оль** (Polyvinylalkohole. Ohl Fritz), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1956, **82**, № 23, 695—698 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Приведены свойства поливинилового спирта (I) и методы изготовления из I пленки, шлангов, листов, волокон, пенопластов, а также способы повышения водостойкости изделий из I. Л. Песин

12958. **Материалы, применяемые для изготовления зубных протезов. Гацка** (Welches Material dient heute zur Herstellung künstlicher Zähne? Gatzka Konrad), Umschau, 1957, **57**, № 1, 11—13 (нем.)

Обзор.

12959. **«Майлар» — высокопрочная пленка. Ланнинг** (Mylar — a high-strength film. Lanning D. D.), Prod. Engng, 1956, **27**, № 7, 187—191 (англ.)

Даны характеристика 3 основных промышленных типов полиэфирной пленки «майлар» (I), результаты сравнительных испытаний механич. свойств, паропроницаемости и прозрачности I, полиэтиленовой пленки, ацетилцеллюлозной пленки и целлофана, а также приведены кривые изменения величин прочности I от т-ры. Описаны методы вакуум-металлизации I, нанесения I на другие материалы, набивки I и вакуум-формования I. Л. Песин

12960. **Пластмассы для изготовления литейных моделей. Колдиц, Бертон** (Plastics in patternmaking. Colditz Paul von, Burton Harry A.), Foundry, 1956, **84**, № 12, 93—103 (англ.)

Отмечены преимущества моделей (М) и стержневых ящиков (СЯ), изготовленных на эпоксидных смолах, по сравнению с М и СЯ, изготовленными с применением фенольных смол. Описан метод изготовления М, основанный на изготовлении мастера-М, формы по мастеру-М, М по форме. Е. Хургин

12961. **Инструменты из фенольных литых смол для прессования листового металла. Гилберт** (Tooling with phenolic casting resins for sheet metal pressing. Gilbert F. L.) Plastics, 1954, 19, № 209, 401—403 (англ.)

12962. **Применение синтетических смол для изготовления оболочковых форм. Джерман, Оливер** (The use of synthetic resin for cases in mould making. German W. L., Oliver J.), Ceramics, 1955, **72**, № 6, 547—548 (англ.)

12963. **Исследования по меламиновым смолам. Часть 5. Получение прозрачных прессизделий из меламиноформальдегидных смол и их свойства. Мино, Киносита** (メラミン樹脂に關する研究 第5報. メラミン・ホルムアルデヒド樹脂透明成型品の製造及び性質について. 美濃義夫, 木下鴻雄), 大阪工業技術試験所季報, Осака когё гидзюцу сикэнсё кихо, Bull. Osaka Industr. Res. Inst., 1956, **7**, № 2, 55—64 (японск.; рез. англ.)

Изготовлены пресспорошки из меламиновых смол,

полученных путем конденсации 1 моля меламина с 3 молями формальдегида при pH формалина 6,4—7,0 и т-ре р-ции 65°. Найдено, что прозрачные прессизделия (ПИ) получаются при воздушной сушке продукта р-ции (~20°) до влажности 4—6%. Сушка конденсата при 40—60° ухудшает качество ПИ (увеличивает хрупкость); более глубокая сушка конденсата уменьшает текучесть смолы и затрудняет ее формование в изделия. Получены качеств. ПИ путем смешения пересушенной смолы со смолой с влажностью 4—6%. Оптимальные условия прессования: т-ра 110—120°, выдержка 3—5 мин., давл. 300 *кГ/см²*. Л. Песин

12964. **Трубы из пластмасс для транспортировки горячей воды под давлением. Дюран** (Un nouveau tuyau en plastique pour l'eau chaude sous pression. Durant J.-J.), Chaud-froid-plomberie, 1956, 10, № 118, 98, 101, 103—104 (франц.)

Подробно охарактеризованы рильсан и трубы из него диаметром от 1 до 50 *мм*, способные работать в интервале т-р от —40 до +100°, а также выдерживать стерилизацию при т-ре 130°, описано применение труб в нефтяной, пищевой и др. пром-стях. Л. Песин

12965. **Полиорганосилоксаны. Пиганьоль** (Due silicium aux silicones. Piganiol Pierre), La nature, 1956, № 3259, 422—429; № 3260, 476—481; Ind. plast. mod., 1956, 8, № 8, 41—44; № 9, 37—38 (франц.)

Обзор. Рассмотрены особенности строения и свойств силикатов и кремнийорганич. полимеров, описаны типы промышленных материалов на их основе и области применения, а также кратко рассмотрена (в Ind. plast. mod., 1956, 8, № 9) экономика произ-ва полиорганосилоксанов. А. Жданов

12966. **Полиорганосилоксаны. Миллер** (The silicones. Miller D. C. R.), Engng J., 1955, 38, № 10, 1339—1349, Discuss, 1382—1383 (англ.)

Описаны основные свойства материалов (жидкостей, масел, каучука и пластмасс) на основе кремнийорганич. полимеров и области их применения в технике. А. Жданов

12967. **Модифицированные полиорганосилоксаны — новые материалы в технике. Пец** (Silicone alloys — new engineering materials. Petze Charles L., Jr.), Mod. Plastics, 1956, 33, № 10, 207—208, 210, 212, 214, 219, 223 (англ.)

Описаны свойства механически модифицированных полиорганосилоксанов, содержащих в качестве модификаторов полиэфиры, виниловые смолы и другие органич. полимеры. Эти смолы отличаются хорошими механич. и электрич. свойствами, особенно в условиях повышенной влажности и при действии морской атмосферы и используются для изготовления крупногабаритных деталей электротехнич. назначения (держателей антенн, обтекателей и т. п.) весом до 30 *кг*. А. Жданов

12968. **Фурановые смолы. Фудзимото** (フラン樹脂. 藤本正一), 化學工業, Кагаку когё, Chem. Ind. Japan., 1957, 8, № 3, 31—39 (японск.)

Обзор литературы по смолам, изготовленным на основе фурфурола (I), фенола и I, фурилового спирта, I и кетонов. Приведены свойства некоторых других фурановых смол. Библ. 50 назв. В. Иоффе

12969. **Смешанные эфиры амилозы. Вулф, Олдс, Хилберт** (Mixed esters of amylose. Wolff Ivan A., Olds David W., Hilbert G. E.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 8, 1247—1248 (англ.)

Получены ацетобутират, ацетоформиат, ацетопропионат, формиат-бутират и формиат-бензоат амилозы (I). Ацетопропионат и ацетобутират I напоминают соответствующие эфиры целлюлозы и имеют лучшую растворимость; они могут быть использованы для литья под давлением, и зготовления пленок и в лаковых покрытиях. Эфиры, содержащие формильные группы, слишком хрупки, неэластичны и недостаточно стабильны. Возможность практически использовать эфиры I возникла с выведением новых сортов кукурузы, крахмал которых содержит много I. В. Пахомов

12970. **Использование пластификаторов и родственных органических соединений грибами. Бёрк, Эберт, Тейтелл** (Utilization of plasticizers and related organic compounds by fungi. Berk Sigmund, Ebert Helen, Teitell Leonard), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 7, 1115—1124 (англ.)

Исследован рост 24 видов плесеней на ряде пластификаторов, диспергированных в агаровой среде, содержащей минер. соли. Диэфиры насыщ. дикарбоновых к-т используются грибами при содержании ≥12 атомов С. Малеаты, фосфаты и фталаты удовлетворительно стойки к грибам. Из гликолей более легко используются те, у которых ОН-группы соединены с конечными или соседними атомами С; наличие эфирного О в цепи снижает способность поддерживать рост грибов. В. Пахомов

12971. **Формование термопластичных листовых материалов. Миникес** (Forming thermoplastics sheet. Minikes Fred), Mod. Plast. Encycl. issie, 1954, 32, № 1A, 202, 204, 206, 208, 210 (англ.)

12972. **Формование под вакуумом термопластичных листовых материалов. Зиммерман** (Vacuum forming. Zimmerman Sanford S.), Mod. Plast. Encycl. issue, 1954, 32, № 1A, 196,198, 200 (англ.)

12973. **Шприцевание и формование под вакуумом листового термопластичного материала. Вильямс** (Extrusion and vacuum forming of thermoplastic sheet. Williams E. L.), Rubber and Plast. Age, 1956, 37, № 12, 855—857, 859, 861 (англ.)

Описано шприцевание полистирола с краткой характеристикой оборудования: червячный пресс (цилиндр, червяк, нагрев, контроль т-ры, загрузочный бункер), щелевой мундштук (контроль т-ры), вальцы для полирования, отводящие вальцы, вращающиеся ножи, гильотинные ножницы, отводящий рольганг. Приведены методы испытаний листового материала на удар, растяжение и внутренние напряжения от ориентации. Охарактеризованы методы формования под вакуумом с применением: негативной формы, позитивной формы, негативной формы с вспомогательным пуансоном и позитивной формы, установленной на столе, движущемся в цилиндре, на верхней части которого зажимается листовой термопластичный материал; поэтому при подъеме формы находящийся в цилиндре воздух сжимается и частично выдувает листовой материал, что дает возможность получать более глубокие изделия. Дискуссия. Е. Хургин

12974. **Применение стекловолокнита для изготовления приборных деталей. Николаев М. Д., Фролов Н. И.**, Приборостроение, 1957, № 5, 15—17

Стекловолокнит (СВ), полученный на основе бесщелочного стекла (45—50%) и бакелитовой смолы ВФ (50—55%) по механич. и электроизоляционным свойствам может быть отнесен к группе высококачественных диэлектриков. Как в исходном состоянии, так и после пребывания в морской воде в течение 144 час. СВ по уд. поверхностному и уд. объемному сопротивлениям стоит на одну ступень выше, чем карболит. Из СВ изготовлены коллекторы для морских приборов без слюдяных прокладок. Исследование электрич. машин показало, что коллекторы из СВ обладают повышенными механич., электрич. и термич. характеристиками (по сопротивлению изоляции в сухой и влажной атмосфере, пробою, скорости вращения и др.). С. Иофе

12975. **Армированные стеклопластики на основе эпоксидных смол. Годард, Томас, Уэлш** (Epoxy resins in reinforced plastics. Godard B. E., Thomas P. A., Welch J. L., Jr), Plastics Technol., 1956, 2, № 10, 659—665 (англ.)

Стеклопластики (С) на основе эпоксидных смол (ЭС) изготовляют как мокрым, так и сухим способом, при давл. 0,7—105 *кГ/см²*. Приведены преимущества ЭС по сравнению с другими смолами и свойства С на основе эпоксидных, полиэфирных и фенольных смол. Описаны различные марки ЭС и особенности технологии изготовления слоистых С на их основе, а также приведены данные о физ.-мех. показателях С в зависимости от типа применяемой ЭС, способа предварительной обработки стеклоткани и режима отверждения. Отмечена возможность получения на основе ЭС новых видов формовочных материалов (паст, пропитанной бумаги, сот и пенопластов). С. Иофе

12976. **Стеклянное волокно и его применение в армированных пластиках. Хеннинг** (Glass fibres and their use in reinforced plastics. Henning A. R.), Instn Prod. Engrs J., 1956, 35, № 10, 626—633 (англ.)

Основной особенностью армированных стеклопластиков (АСП) является эффективная передача нагрузки на прочный армирующий материал при помощи связующего. В случае применения прядей из параллельных стеклянных волокон (СВ) нагрузка, способная разрушить каждое одиночное волокно, распределяется через смолу на всю прядь. Для большинства АСП применяют СВ диам. 8,7 μ. Дана зависимость между диаметром СВ, числом волокон в пряди и номером нити. Приведена сравнительная прочность и модуль упругости для СВ и других видов волокна (асбест, дерево, лен, хлопок, вискозный шелк, найлон). Дана характеристика и указаны области применения различных видов СВ материалов (ровницы, нарезанных прядей, тканей различного переплетения, матов из нарезанных прядей, матов с ромбовидной раскладкой прядей, извитой пряжи). Термич. обработка стеклоткани применяется для удаления замасливателя (до остатка 0,1%); затем производится хим. обработка ткани в целях повышения ее адгезии к смолам. Приведены физ.-мех. свойства АСП на основе полиэфирных смол в зависимости от характера армирующего СВ-материала. Описаны способы формования АСП, преимущественно путем мокрой выкладки. С. Иофе

12977. **Возможность применения армированных пластиков для высокоскоростных управляемых снарядов и силовых установок. Леви** (Evaluation of reinforced plastics materials. In high-speed guided missile and power plant applications. Levy A. V.), Plastics World, 1956, 14, № 3, 10 (англ.)

Проведенные работы по сравнительной оценке различных материалов для применения их при сверхзвуковых скоростях в реактивной технике показали, что стеклопластики (С), изготовленные на основе фенольных и силиконовых смол, обладают высокими физ.-мех. свойствами, при т-рах >260° и из этих С можно изготовить детали сложной формы при их невысокой стоимости. Изготовлены изоэнтропийные конусные наконечники (ИКН) для реактивных двигателей из С на основе фенольных (Conolon 506 U CTL-91LD), кремнийорганич. (DC2104 и 2106), эпоксидно-фенольной (Epoxide 100 + Plyophen 5023) и полиэфирной смолы (Vibrin 135). ИКН, закрепленные на аэродинамич. моделях, испытывали в воздухе, нагретом до 315°, в течение 2,5—20 мин. Установлено, что на фенольные, эпоксидно-фенольные и полиэфирные смолы 20-мин. испытание фактически не оказывает влияния (размеры изменялись в пределах ± 0,025 *мм*). С. Иофе

12978. **Внедрение в промышленность конструкционных стеклопластиков. Шмидт, Брокмёллер** (Wirtschaftlicher Einsatz von Glasfaserprodukten für die Kunststoffverstärkung. Schmidt Kurt A. F., Brockmöller Fritz), Chem. Ind., 1956, 8, № 10, 495—498, A692 (нем.; рез. англ.)

Описаны технич. и экономич. преимущества высокопрочных стеклопластиков (СП), а также приведены сравнительные данные по прочности для стали, алюминия и СП. В США организовано непрерывное произ-во панелей из СП для строительных целей длиной 2,4, 3,0 и 3,6 *м* при ширине 1,2 *м* и толщине 6—15 *см*. Благодаря хорошим теплоизоляционным свойствам панели применяют для холодильных установок и прицепов. СП применяют для произ-ва предметов домашнего обихода и мебели и особенно широко в автостроении и на транспорте (кузова автомашин, мотоциклов, автобусов и вагонов). В Германии изготовляют из СП лодки (моторные боты, глиссера и шлюпки) длиной до 4,4 *м*, которые отличаются способностью скользить по воде, непотопляемостью, бесшумным ходом, а также способностью оставаться в воде летом и зимой. Указано на применение СП для изготовления инструментов и приспособлений, деталей самолетов, труб и резервуаров для различных агрессивных жидкостей. Дан перечень наиболее распространенных смол и стекловолокнистых материалов, применяемых в Германии и США для произ-ва СП. С. Иофе

12979. **Экономичность и возможности применения армированных стеклопластиков. Брокмёллер** (Wirtschaftlichkeit und Möglichkeiten der Anwendung glasfaserverstärkter Kunststoffe. Brockmöller Fritz), VDI-Zeitschrift, 1956, 98, № 27, 1603—1610 (нем.)

Рассмотрена экономич. целесообразность применения стеклопластиков (СП) на основе полиэфирных и других органич. смол. СП применяют в автомобильной, электротехнич., судостроительной, авиационной и многих других отраслях пром-сти. Указано на возможность изготовления из СП корпусов кораблей и лодок до 60 *м* длиной. Корабли из СП не обладают магнитными свойствами и заглушают внешние колебания, поэтому они не могут быть обнаружены электромагнитными улавливателями и радарными установками. Плоские и волнистые плиты из СП применяют при строительстве прозрачных крыш, разделительных перегородок в домах и т. д. Эти же плиты, содержащие в своем составе элементарный бор или х. ч. цирконий, могут служить как легкий стеновой материал для защиты от ядерных излучений, заменяя собой тяжелые толстостенные бетонные сооружения. Новой областью применения СП является изготовление из них лопаток турбин осевого компрессора в холодной части турбореактивного двигателя с соплами. Такие лопатки, изготовленные из стеклянной пряжи, связанной фенольной смолой, успешно выдержали испытания при скорости вращения 13 800 об/мин. Отмечено, что экономически выгодной областью применения СП является постройка из них автомобильных кузовов, холодильников, автоцистерн и прицепов, моечных столов, ванн, баллонов для давлений до 200 *атм*, спортивного инвентаря, касок и т. д. А. Бережной

12980. **Применение жесткого поропласта из поливинилхлорида для легких конструкций. Эккельман** («Ekazell-hart», ein Plastwerkstoff für Leichtkonstruktionen aus dem VEB Elektrochemisches Kombinat Bitterfeld. Eckelmann A.), Plaste und Kautschuk, 1955, 2, № 4, 79—81 (нем.)

12981. **Ионообменные агенты, смолы с внутрикомплексным строением и аналогичные полимерные материалы. Смит** (Sequestering agents, chelating resins and related polymeric materials. Smith R. L.), Chem. Prod., 1957, 20, № 2, 70—71 (англ.)

Обзор патентов по получению ионообменных смол и их применению для очистки воды. Библ. 22 назв.
С. Шишкин

12982. **Снижение содержания свободного формальдегида в карбамидных смолах МФС-1 и М-70. Морушкин Г. В.**, Деревообрабат. пром-сть, 1957, № 8, 22

При введении в смолу МФС-1 (I) и М-70 (II) до 7% мочевины (III) склеивающая способность I и II не снижается, но выделение свободного CH_2O при этом сокращается в два раза. Для изготовления обезвреженной смолы (С) III тщательно измельчается и засыпается в реактор в только что сваренную и охлажд. до 20—25° С. Через 45 мин. после засыпки и размешивания III полностью растворяется в С, С сливается и через 8—10 час. может быть пущена в произ-во. Смолы I и II после добавки в них III приобретают длительную жизнеспособность, и вязкость их при хранении остается стабильной. Н. Левкина

12983. **Фанера и модифицированная древесина. Хемминг** (Plywood and modified woods. Hemming Charles B.), Mod. Plast., Encycl. issue, 1954, 32, № 1A, 739—740, 732—743 (англ.)

Обзор. Библ. 6 назв.

12984. **Применение пластических масс в электропромышленности. Хёгберг** (Kunststoff-Anwendung in der Elektro-Industrie. Högberg Hildung), Kunststoffe, 1956, 46, № 12, 557—562 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Обзор. Рассмотрены применение пластмасс в произ-ве кабелей и проводов, в произ-ве прессованных и литых изделий, для лакирования и пропитки, для склеивания. Библ. 52 назв. Е. Хургин

12985. **Механическая обработка пластмасс. Часть 1. Характеристика пластмасс и их распиловка. Уэйсон** (How to machine plastics. Part 1. Plastics characteristics and sawing. Wason Robert A.), Tool Engr, 1956, 37, № 5, 111—120 (англ.)

Приведены общие требования, предъявляемые при обработке пластмасс, и указания по скоростям резания, подачи, охлаждению, геометрии инструмента, материалу инструмента, допускам. Подробно освещены вопросы распиловки пластмасс. Е. Хургин

12986. **Сварка Вг-токами. Калланан** (Electronic heat sealing. Callanan John A.), Mod. Plast. Encycl. issue, 1954, 32, № 1A, 768—770 (англ.)

Обзор.

12987. **Сварка жесткого поливинилхлоридного пластика. Хагбарт** (Svetsning av hård PVC. Hagbarth O. P.), Maskinjournalen, 1956, 7, № 3, 44—46, 48 (шведск.)

Описана техника сварки и виды сварных швов.
Л. Песин

12988 П. **Метод получения полимеров** (Process for the production of polymerization products) [Hereaus Ges., W. C., and Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt, Vorm. Roessler]. Англ. пат. 738617, 19.10.55

Органические мономеры (I), имеющие конечную связь C=C (акриловая и алкилакриловые к-ты или их эфиры, напр., метилметакрилат), полимеризуют в блоке в присутствии окислительно-восстановительной системы [смесь перекиси, напр., бензоила или хлорбензоила с *трет*-амином, напр., фенилэтилдибутиламином, сульфонаминами, сульфонкарбинолами, описанными в англ. пат. 708077 (См. РЖХим, 1957, 101024), или сульфиновыми к-тами и солями, описанными в англ. пат 710535 (См. РЖХим, 1957, 101024), с добавками (или без) галлоидных соединений (англ. пат. 734948 (см. РЖХим, 1957, 9861) и металлов, напр. Fe или Cu или их солей, по типу описанных в англ. пат 734848 (см. РЖХим, 1957, 39416)] и в присутствии многоатомного спирта, кол-во ОН-групп у которого меньше, чем кол-во С-атомов (1,2-пропан-, 1,3- и 1,4-бутан- и 1,5-пентандиолы, триметилолэтан, монобутиловый эфир гликоля и другие эфиры многоатомных спиртов, напр., с CH_3COOH), растворенного в I. Можно также добавлять одноатомный спирт так, чтобы общее кол-во спиртов не превышало 20% от веса I, и ингибиторы полимеризации, напр. гидрохинон. I преимущественно полимеризуют в присутствии полимеров, напр. полиметилметакрилата. Метод может быть применен в произ-ве искусств. зубов и зубных пломб.
З. Нудельман

12989 П. **Способ ускорения полимеризации ненасыщенных соединений в блоке и в неводных растворах. Керн, Маттауш, Кригер, Штарк, Биллиг** (Verfahren zur Beschleunigung der Polymerisation ungesättigter Verbindung in Substanz und in nichtwässeriger Lösung. Kern Werner, Mattausch Joset, Krieger Adolf, Starck Werner, Billig Kurt) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 919668, 2.11.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 34, 8042 (нем.)]

Полимеризацию ненасыщ. соединений (напр., акриловых, или виниловых производных) в блоке или неводн. р-рах проводят в присутствии растворимых в реакционной среде перекисного инициатора (напр., перекиси бензоила) и органич. восстановителя, не задерживающего полимеризацию, напр., в присутствии органич. соединений с кислой р-цией, особенно соединений серы в низших степенях окисления — сульфиновых к-т или их солей (напр., бензолсульфиновая к-та или формальдегидсульфоксилат Na). Патентуемый способ повышает выход полимера. М. Альбам

12990 П. **Превращение этилена и пропилена в твердые полимеры с помощью окислов металлов VIa группы и гидрида щелочного металла и алюминия. Филд, Феллер** (Conversion of ethylene and propylene to solid polymers with group 6a metal oxides and complex metal aluminum hydride catalysts. Field Edmund, Feller Morris) [Standard Oil Co.]. Пат. США 2731453, 17.01.56

Полиэтилен, полипропилен и смешанные полимеры с мол. в. $\geqslant 300$ получают полимеризацией мономеров в газовой фазе при 130—325° и 14—350 *кГ/см²* в присутствии смеси $LiAlH_4$ или $NaAlH_4$ и окиси металла VIa группы, нанесенной на другую трудно восстанавливаемую окись металла. Полимеризацию можно также проводить при 130—325° в среде жидкого насыщ. или моноциклич. ароматич. углеводорода. Для получения катализатора на инертную окись металла (напр., γ-Al_2O_3) наносят частично восстановленную (до валентности металла в среднем 3—5) окись Mo, Cr или W и добавляют алюмогидрид щел. металла в весовом отношении (к окиси Mo, Cr или W) от 0,05 до 2. Напр., смесь 0,5 *г* 8%-ного MoO_3/Al_2O_3-катализатора с дисперсностью 60—80 меш, 0,17 *г* $LiAlH_4$ и 50 *мл* ксилола помещают в автоклав, нагревают до 229°, вводят этилен под давл. 75 *кГ/см²* и H_2 с парц. давл. 14 *кГ/см²*. Через 2 часа получают 1,18 *г* полиэтилена (на 1 *г* катализатора) с уд. вязкостью 0,251.
Е. Хургин

12991 П. **Окислы металлов VIa группы и гидриды щелочно-земельных металлов как катализаторы полимеризации олефинов. Филд, Феллер** (Group VIa oxide — alkaline earth metal hydride catalyzed polymerization of olefins. Field Edmund, Feller Morris) [Standard Oil Co.]. Пат. США 2731452, 17.01.56

Полиэтилен, полипропилен и их смеси полимеризуют по пат. США 2731453 (РЖХим, 1958, 12990) при 75—325° в присутствии катализатора, содержащего

смесь гидрида щел.-зем. металла (Ca, Sr, Ba, Be или Mg), и частично восстановленного окисла металла VIa группы (Cr, Mo или W), нанесенную на трудно восстанавливаемую инертную окись, напр. на Al_2O_3.

Б. Киселев

12992 П. Получение насыщенного полиэтилена (Production of wax-like saturated polyethylenes) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik]. Англ. пат. 728551, 20.04.55

Высокомолекулярный насыщ. полиэтилен получают каталитич. гидрогенизацией твердого полиэтилена при 300—700°. Расплавленный полиэтилен, содержащий катализатор, нагревают с H_2 под давл. 1—200 *ат*, также в присутствии ксилола. Катализаторами служат скелетные Ni или Co и металлы группы Pt на силикагеле или пемзе. Для гидрирования можно также применять полиэтилен, термически деполимеризованный в отсутствие воздуха и окислителей. Полученные продукты, размягчающиеся при 100—110° и имеющие мол. в. 3000—6000, растворимы в этилбензоле, тетрагидронафталине и скипидаре и используются для полировальных составов, также с добавлением карнаубского воска, озокерита или парафина.

Ю. Васильев

12993 П. Полиэтилен, модифицированный веществами, препятствующими растрескиванию (Polyethylene modified with anticrack agent) [Union Carbide and Carbon Corp.]. Англ. пат. 731134, 1.06.55

Композиции с увеличенным сопротивлением растрескиванию под нагрузкой в присутствии действующих на поверхность в-в содержат полиэтилен (с мол. в. $\geqslant$ 2000, лучше до 40 000) и 2—10% сополимера 60—65 вес.% винилиденхлорида и октилакрилата, напр. 2-этилгексилакрилата. В состав композиции может входить 0,1—2% стеарата Ca или Mg, 0,2—5% сажи, а также пластификаторы, антиоксиданты, красители и смазки.

Б. Киселев

12994 П. Емкости из полиэтилена и их изготовление. Хейслер, Хейслер, Старр (Récipients moulés en polyéthylène et procédé de moulage. Heisler Jerome S., Heisler Albert, Starr Anthony J.). Франц. пат. 1107518, 3.01.56

Полиэтилен (I) с мол. в. 10 000—32 000 (или 19 000) в виде порошка (сито 8—16 *отв/см²*) наносят на внутреннюю поверхность формы из теплопроводного материала (Fe, Al, Cu), покрытую смазкой, предупреждающей прилипание I, и нагретую до 150—250° (или до 165—185°), не допуская термич. разложения I. Для изготовления емкости применяют две формы: одну для днища и боковых стенок и другую для крышки. После расплавления I образуется слой толщиной 0,25—0,5 *мм*. По остывании формы избыток нерасплавленного порошка высыпают, вращая форму, и в дальнейшем используют его повторно. Форму вновь нагревают и наносят новую порцию порошка I. Процесс может повторяться несколько раз до получения слоя нужной толщины. После затвердевания извлекают обе части емкости и соединяют их сваркой. Емкости могут иметь форму цилиндра, куба или призмы с прямыми углами; их помещают в защитную оболочку из жесткого материала точно соответствующей формы и используют для хранения и перевозки агрессивных в-в.

Ю. Васильев

12995 П. Способ устранения хладотекучести высокомолекулярного полиизобутилена. Вейе (Verfahren zur Aufhebung der plastischen Deformierbarkeit von Polyisobutylen höheren Molekulargewichts. Weihe Adolf) [Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler]. Пат. ФРГ 917695, 9.09.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 23, 5436 (нем.)]

Хладотекучесть полиизобутилена устраняют введением в высокополимер (напр., на вальцах) высокодисперсных (полученных пиролизом из газовой фазы) окислов элементов III—VI групп периодической системы (лучше окислов IV группы, напр., SiO_2 или TiO_2, полученных из галогенидов), а также окислов группы Fe. Рекомендуется последующая обработка формованных изделий связывающими воду в-вами, напр. изоцианатами (толуилендиизоцианатом). Способ применяют при изготовлении шлангов, лент, фасонных деталей и оболочек кабелей.

М. Альбом

12996 П. Обработка поверхности полигалогенфторэтиленов. Кокс, Егер, Бютов (Perfts relatifs au traitement de surface des fluoroéthylènes halogénes. Cox Robert P., Yaeger Luther Le Master, Buetow Ralph W.) [Pittsburgh Plate Glass Cny]. Франц. пат. 1099232, 31.08.55 [Chimie et industrie, 1956, 76, № 1, 99 (франц.)]

Поверхность полимеров обрабатывают фосфитом, в-вом, содержащим аминогруппы, или смесью полиамина с галогенированным полимером.

Я. Кантор

12997 П. Упаковочный материал из политетрафторэтилена и способ его изготовления. Ллуэллин (Polytetrafluoroethylene packing material and process for making same. Llewellyn Walter E.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Канад. пат. 517555, 18.10.55

Способ произ-ва прокладочного или упаковочного материала состоит в том, что коллоидальные несспекшиеся частицы политетрафторэтилена многократно пропускают через вальцы при возрастающем давлении до образования компактного прочного листа. Перед вальцеванием к политетрафторэтилену может быть добавлена смазка.

Б. Киселев

12998 П. Способ получения пластизолей поливинилхлорида. Барийе, Детерр (Perft à la préparation des plastisols de chlorure de polyvinyle. Barillet F., Deterre C.) [Manufactures de Produits Chimiques du Nord, Ets Kuhlmann]. Франц. пат. 1099023, 29.08.55 [Chimie et industrie, 1956, 76, № 1, 99 (франц.)]

Пластизоли поливинилхлорида до формования тщательно смешивают по меньшей мере с одним измельченным дегидратирующим агентом, способным необратимо присоединять воду при т-ре желатинизации пластизоля, напр. с CaO, BaO, SrO или MgO или с их смесью.

Я. Кантор

12999 П. Композиции из поливинилгалогенида (Vinyl halide compositions) [B. F. Goodrich Co]. Австрал. пат. 200835, 8.03.56

Прочная, твердая, термопластичная композиция содержит смесь: а) 100 вес. ч. поливинилгалогенида или его сополимера с другими моноолефиновыми мономерами; б) 1—40 вес. ч. сополимера 50—90 вес.% стирола и 10—50 вес.% акрилонитрила, в) 1—25 вес. ч. (на 100 ч. смеси а и б) каучукоподобного смешанного полимера из 50—90 вес.% 1,3-бутадиена, 5—30% акрилонитрила и 5—30 вес.% других моноолефиновых мономеров.

Ю. Мономаров

13000 П. Композиция из поливинилхлорида. Клейтон (Composition and method of utilizing polyvinyl chloride. Clayton T. A.) [United States Rubber Co]. Англ. пат. 728695, 27.04.55

Термопластичная композиция, пригодная для вальцевания, каландрирования или выдавливания, состоит из гомог. смеси поливинилхлорида с уд. вязкостью $\geqslant$0,36 (при 23° в нитробензоле) и 5—3% полистирола или его сополимера (содержащего $\geqslant$40% стирола) с изобутиленом или 1,3-бутадиеном. Композиция может содержать TiO_2, $PbSO_4$, стеарат Pb, парафин и масла.

Б. Киселев

13001 П. Сополимер винилиденхлорида и винилхлорида для получения стягивающихся просвечивающих пленок. Айронс (Vinylidene chloride-vinyl chloride copolymer composition for making shrinkable

kable, translucent films. Irons Carroll R.)[The Dow Chemical Co.]. Канадск. пат. 518028, 1.11.55

Патентуется композиция из (в %) сополимера винилиденхлорида с винилхлоридом 38, 75—95,7 (92), пирофосфата натрия 0,3—1,75 (I), дибутилсебацината 2—6 (4) и этилэтоксиэтилфталата 2—4 (3). Сополимер содержит (в %) винилиденхлорида 70—77 (73) и винилхлорида 30—23 (27). Л. Чернина

13002 П. **Способ полимеризации, применяемый для получения формованных изделий. Бауэр** (Procédé de polymérisation applicable en particulier à la fabrication de produits moulés à partir de matieres synthétiques Bauer W.). Франц. пат. 1054042, 8.02.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 19, 4468 (нем.)]

Поливинилхлорид или его сополимер с винилацетатом смешивают с одним или несколькими полимеризующимися соединениями другого типа (напр., с метилметакрилатом, также с добавкой небольшого кол-ва акрил- или метакриламида, или со стиролом в смеси с акриловыми соединениями) до получения крошки или пасты, которую полимеризуют в формах. Напр., смешивают (в вес. ч.) 65 порошка сополимера винилхлорида и винилацетата (95 : 5) с 25 этилакрилата и прессуют полученную массу при 40° в виде пластины. Для полимеризации пластину опудривают перекисью бензоила и затем нагревают, или покрывают стенки формы р-ром перекиси, удаляют р-ритель, после чего формируют пластину. М. Альбам

13003 П. **Вспомогательное вещество для переработки пластических масс** (Moyen auxiliaire pour le travail de masses plastiques) [Chemische Werke Huls G. m. b. H.]. Франц. пат. 1062352, 21.04.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 23, 5436 (нем.)]

В качестве вспомогательного в-ва для переработки поливинилхлорида применяют сополимер винилхлорида и стирола (90—60 : 40—10). Напр., смешивают (в вес. ч.) 5600 поливинилхлорида и 1400 сополимера винилхлорида и стирола (70 : 30) с 3000 диоктилфталата. Получают легко формующуюся массу. А. Альбам

13004 П. **Радиохимическая полимеризация сложных эфиров** (Radiochemical polymerised esters) [Standard Oil Development Co.]. Австрал. пат. 200918, 15.03.56

Ненасыщенные сложные эфиры облучают радиацией интенсивностью 10 000 *рентген/час* в течение времени, необходимого для полимеризации. Ю. Васильев

13005 П. **Способ улучшения дисперсий искусственных смол на основе метакрилатов. Тесмар, Коллинский** (Verfahren zur Verbesserung von Kunststoffdispersionen auf Methacrylatbasis. Tessmar Klaus, Kollinsky Fritz) [Röhm & Haas G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 940854, 29.03.56

Метакриловый эфир ф-лы $H_2C{=}C(CH_3)COO(CH_2)_x \cdot OR$ ($x \geqslant 1$; R — алкил, арил, аралкил или алкоксиалкил, который с соседними CH_2-группами может образовать цикл), напр., 2-этоксиэтилметакрилат, тетрагидрофурилметакрилат, метакрилат монометилового эфира диэтиленгликоля, и их смеси с небольшими кол-вами мономеров, содержащих кислотные группы (напр., с акриловой, метакриловой или винилсульфоновой к-тами), полимеризуют в эмульсии и полученную дисперсию сополимера загущают, добавляя в-ва с основной р-цией. Дисперсии применяют для отделки тканей, бумаги или искусств. кожи. Напр., 25%-ная водн. дисперсия сополимера из 96 ч. 2-метоксиэтилметакрилата и 4 ч. акриловой к-ты при прибавлении 5% р-ра NH_3 (конц-ия 10%) образует густую массу, применимую для получения покрытий на тканях. М. Альбам

13006 П. **Полимеры для модификации алкидных смол.** (Polymérisats pour la modification de résines d'alkydes) [Rohm & Haas G. m. b. H.]. Франц. пат. 1099245, 31.08.55 [Chimie et industrie, 1956, 76, № 1, 99 (франц.)]

Пригодные для модификации алкидных смол полимера или сополимеры эфиров акриловой и (или) метакриловой к-ты получают полимеризацией мономеров или их смесей (также с другими полимеризуемыми мономерами) в присутствии радикальных инициаторов и соединений, содержащих SH-группы. Я. Кантор

13007 П. **Получение поливинилового спирта** (Procédé pour fabriquer les alcools polyvinyliques) [Revertex Ltd]. Франц. пат. 1107549, 3.01.56

Сложные поливиниловые эфиры карбоновых к-т (напр., поливинилацетат) подвергают алкоголизу в присутствии катализатора (напр., NaOH или алкоголята Na или K) в кол-ве 0,05—5% или 0,2—0,5% от веса р-ра поливинилацетата. Алкоголиз проводят в эмульсии р-ра поливинилового эфира (в C_2H_5OH или CH_3OH) в жидкости, инертной по отношению к присутствующим при алкоголизе в-вам, напр. в углеводородном парафиновом масле, имеющем при 20° уд. в. 0,85—0,92 (или 0,87—0,89) и вязкость 25—5000 *спуаз* (или 120—500 *спуаз*). В процессе р-ции производят непрерывное перемешивание для поддержания эмульгированного состояния. Р-цию можно проводить в несколько стадий с промежуточным выделением образовавшегося поливинилового спирта декантацией, фильтрацией или центрифугированием. Для прекращения р-ции катализатор нейтрализуют. Растворяют 250 *г* поливинилацетата (влажность 1,6%, вязкость 8,6%-ного р-ра в бзл. 7,3 *спуаз*) в смеси 190 *г* CH_3OH и 20 *г* метилацетата. Добавляют к р-ру при перемешивании (600 об/мин.) 40 *г* 10%-ного NaOH в CH_3OH и затем, в течение 1 мин. 275 *г* масла «Кальтекс Регаль». Р-цию продолжают 44 мин. и прекращают введением 2 *мл* лед. CH_3COOH. Поливиниловый спирт отделяют от реакционной смеси. Ю. Васильев

13008 П. **Способ получения формованных изделий, напр., зубных протезов. Шнелль, Беккер** (Verfahren zur Herstellung von geformten Körpern, insbesondere Zahnprothesen. Schnell Herman, Becker Wilhelm) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 940493, 22.03.56

Тонкодисперсные полимеры (I) смешивают с полимеризующимися или частично полимеризованными жидкими мономерами (II) до получения пластичной массы, которую помещают в форму и полимеризуют до твердого состояния. В качестве I применяют смесь нескольких линейных или разветвленных полимеров или сополимеров, один из которых (напр., полиметилметакрилат) вследствие его дисперсности и природы продолжительное время набухает в II и переходит в пластичное состояние, а другой (хлорированный поливинилхлорид или сополимер метилметакрилата с бутадиеном или его производными или с алкилметакрилатами, имеющими > 4 атомов C в алкильной группе) очень быстро набухает в II. В качестве II применяют метилметакрилат, также содержащий небольшие кол-ва соединений, имеющих > 1 двойной связи. Напр., смесь (в вес. ч.) 80 гранулированного полиметилметакрилата (диам. частиц 0,07 *мм* и K_w 70) и 20 гранулированного сополимера из 80% метилметакрилата и 20% додецилметакрилата (диам. частиц 0,1 *мм* и K_w 70), содержащую 0,1 перекиси бензоила, тщательно перемешивают с 25 ч. метилметакрилата, содержащего 1 ч. цетилового спирта. Через 2—3 мин. образуется мягкая тестообразная масса, сохраняющая при 20° пластич. состояние в течение > 30 мин. При полимеризации массы (30 мин. при 80° и 30 мин. при 100°) получают твердую прозрачную пластмассу с вы-

сокой водостойкостью, применяемую для зубных протезов. М. Альбам

13009 П. Способ получения формованных изделий, напр., зубных протезов. Шнелль (Verfahren zur Herstellung von Formkörpern, insbesondere von Zahnersatz. Schnell Hermann) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 919430, 21.10.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 34, 8045 (нем.)]

При получении формованных изделий (зубных протезов) из жидких полимеризующихся органич. соединений и растворяющихся или набухающих в них полимеров последние (в виде тонкого порошка) перед смешением с жидкими мономерами формуют под давлением и при необходимости при повышенной т-ре (но ниже т-ры размягчения полимеров), получая пористые твердые заготовки. Напр., гранулированный сополимер, полученный при 100° из смеси (в вес. ч.) 92 метилметакрилата, 6 метилакрилата и 0,06 этиленгликольметакрилата с применением 0,2 перекиси бензоила, смешивают с 0,3 красного и 0,01 белого пигмента, нагревают в сушильном шкафу 10 мин. при 90°, и прессуют в холодном прессе при 300 *ат* в пластины толщиной 2 *мм*. М. Альбам

13010 П. Композиции из тройных полимеров на базе акрилонитрила. Томас (Compositions de polymères ternaires à base d'acrylonitril. Thomas Walter Moreland) [American Cyanamid Co.]. Франц. пат. 1108790, 17.01.56

Тройной сополимер получают сополимеризацией акрилонитрила в смеси с 2—15 вес.% акриламида ф-лы $CH_2{=}C(R)CONH_2$ (R — H или метил) и 1,5—15% алкилвинилпиридина ф-лы $(R')(CH_2{=}CH)C_6H_3N$ (R′ — метил или этил). Полимеризацию проводят в водн. среде в присутствии обычных катализаторов. Сополимер используют для получения пленок и волокна, окрашиваемых кислотными и другими красителями. Напр., смесь 800 *мл* деминерализованной воды и 8 *мл* 6 н. H_2SO_4 продувают N_2 для удаления растворенного O_2; через 15 мин. добавляют 2 *г* 2-метил-5-винилпиридина, 8 *г* акриламида и 90 *г* акрилонитрила. Смесь нагревают до 35° и вводят по 40 *мл* р-ра 3,42 *г* персульфата NH_4 в 100 *мл* воды и 0,71 *г* метабисульфита Na в 100 *мл* воды. Далее эти р-ры вводят через 20 и 50 мин. по 15 *мл*, через 75 и 100 мин. по 10 *мл* и через 125 и 150 мин. по 5 *мл*. Через 5 час. смесь фильтруют, промывают 2 *л* воды и сушат 17 час. при 70°. Выход сополимера составляет 91 *г*. Ю. Васильев

13011 П. Получение растворимых в воде продуктов полимеризации (Procédé pour la production de produits de polymérisation solubles dans l'eau) [Badische Anilin-& Soda-Fadrik A.-G.]. Франц. пат. 1111139, 22.02.56

Высокомолекулярные растворимые или нерастворимые в воде продукты получают полимеризацией смеси 1—94% амида метакриловой к-ты (также в присутствии ненасыщ. амидов другой карбоновой к-ты, содержащей 3—4 атома С) и 6—99% винилпирролидона с использованием азо-*бис*-нитрилов, как катализаторов. К р-ру 160 ч. амида метакриловой к-ты в 800 ч. воды добавляют 40 ч. винилпирролидона, в котором растворено 4 ч. нитрила азо-*бис*-изомасляной к-ты, и нагревают 5 час. при 75°. Получают вязкий, прозрачный р-р полимера. Ю. Васильев

13012 П. Способ отверждения изделий из сополимеров акрилонитрила (Verfahren zur Härtung von Gebrauchsgegenständen aus acrylnitrilhaltigen Mischpolymerisaten) [Röhm & Haas G. m. b. H.]. Швейц. пат. 300954, 1.11.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 23, 5438 (нем.)]

Изделия (напр., вкладыши подшипников или шестерни) из сополимеров акрилонитрила нагревают при т-ре > 100°, хотя бы при частичном отсутствии O_2, напр., в среде глицерина, парафинового масла, пластификаторов, в расплавленных металлах или р-рах солей. В случае необходимости отверждают только поверхностный слой. М. Альбам

13013 П. Способ отверждения синтетических смол (Procédé de durcissement de matieres synthetiques) [N. V. Philips' Gloeilampenfabriken]. Франц. пат. 1059224, 23.03.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 34, 8041 (нем.)]

Отверждение синтетич. смол производят при изменяющейся со временем т-ре, так чтобы вязкость материала в процессе отверждения не снижалась ниже определенного миним. значения, и чтобы смола при отверждении не стекала и сохраняла определенную форму. Смешивают (в *г*) 49 аралдита, 25 ультрамарина, 5 TiO_2 и 21 отвердителя 901, нагревают смесь до 130°, окунают конденсатор в расплав, дают покрытию стечь до образования капли, которую разравнивают, после чего выдерживают 23 часа при 55°, 15 час. при 60° и по 3 часа при 80, 100 и 120°. М. Альбам

13014 П. Термостойкие пресскомпозиции и изделия из них (Heat resistant moulding composition and moulded article) [Atlas Powder Co.]. Англ. пат. 720566, 22.12.54

Термостойкая термореактивная пресскомпозиция содержит 25—75% асбестовых волокон и 75—25% смолы. В составе последней находятся: 1) линейный полиэфир из фумаровой к-ты, 0—50 мол.% этиленгликоля и 50—100 мол.% гликоля ф-лы $(CH_3)_2C[C_6H_4OCH(X)CH(X)OH]_2$, где один из X — CH_3, а другой — H; 2) жидкий диэфир двуосновной органич. к-ты и ненасыщ. алифатич. одноатомного спирта, содержащего ≤ 4 атомов С, в кол-ве 0,33—0,63 моля на 1 моль фумаровой к-ты в линейном полиэфире; 3) инициатор — до 10 вес.% (от эфиров) перекиси бензоила, лауроила, *трет*-бутилпербензоата или перекисных солей. Вторым компонентом в пресскомпозиции служат диаллилфталат или -адипинат, диметаллиловый эфир фумаровой или янтарной к-т или аллилфенилфосфонат. В составе композиции может также находиться Sb_2O_3, пигменты и стеарат Pb. Б. Киселев

13015 П. Синтетические смолы. Гьюдж, Роз, Тейлор (Résines synthétiques perfectionnées. Guge T. J., Rose Maurice J., Taylor Harold) [Monsanto Chemicals Ltd]. Франц. пат. 1054050, 8.02.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 16, 3747 (нем.)]

При прибавлении к фенольным смолам щел. конденсации, имеющим высокую т-ру отверждения, неорганич. ускорителей (напр., хроматов или бихроматов, перманганатов, сульфатов, боратов или карбонатов щел. металлов, фосфата, силиката, бората, карбоната или кремнефтористого Zn, Na_3PO_4, гексаметафосфата Na, MnO_2, PbO_2, ZnO, MgO, CuO) отверждение можно производить при более низкой т-ре; такие смолы применяют, напр., для получения фанеры. Напр., смесь (в *г*) 510,9 фенола (содержание воды 8%), 811 37%-ного CH_2O, 382 воды и 200 50%-ного р-ра NaOH кипятят 85 мин. К остывшему р-ру добавляют 120 *г* 50%-ного р-ра NaOH и 383 *мл* воды. К 100 вес. ч. р-ра смолы добавляют 15 вес. ч. кокосовой муки и 10 вес. ч. хромата Pb или $ZnCO_3$ и применяют его для склейки фанеры, прессуемой при 100—105° под давл. 14 *кГ/см²* в течение 20 мин. М. Альбам

13016 П. Способ получения смолообразных продуктов конденсации. Веглор, Байер (Vefahren zur Herstellung von insbesondere harzartigen Kondensationsprodukten. Wegler Richard, Bayer Otto) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 945180, 12.07.56

Доп. к пат. ФРГ 942595 (РЖХим, 1957, 24806). При получении смол по пат. ФРГ 942595 указанные так

кислородсодержащие продукты конденсации ксилола и CH_2O полностью или частично могут быть заменены кислородсодержащими продуктами конденсации CH_2O и других алкилированных ароматич. соединений. Напр., 40 *г* смолообразного твердого продукта конденсации толуола и CH_2O нагревают при 140—160° с 30 *г* *n-трет*-бутилфенола и 0,1 *г* толуолсульфохлорида до отгонки 4,5 *мл* воды. После кратковременного вакуумирования при 170° получают светло-желтую смолу с т. пл. > 100°, растворимую в льняном масле. Исходный продукт получают при обработке 552 *г* толуола 1200 *мл* 30%-ного р-ра CH_2O в присутствии 600 *мл* H_2SO_4 (60° Bé). Полученный продукт конденсации содержит 12% O. М. Альбам

13017 П. Метилолфенильные соединения. (Methylol phenyl compounds) [General Electric Co.]. Англ. пат. 731490, 8.06.55

Термореактивные продукты конденсации получают нагреванием *бис*-1,4-(2,6-диметилол-4-метилфенокси)-2-бутена в присутствии кислого катализатора (HCl, H_2SO_4 или *n*-толуолсульфокислоты). Смолы применяют для получения формовочных композиций и слоистых материалов. Наполнители (древесную муку, асбест, стеклянное волокно, красители и пигменты) вводят в расплавленные производные феноксибутена. Б. Киселев

13018 П. Способ получения водных растворов карбамидных смол (Methods of producing aqueous solutions of carbamide resin pre-condensate) [N. V. Philips. Gloeilampenfabrieken]. Англ. пат. 735796, 31.08.55

В суспензию 5—25% (от веса сухой смолы) пластификатора в водн. р-ре продукта конденсации мочевины и (или) тиомочевины с альдегидом вводят ароматич. амин (анилин, толуидин или анизидин), взятый в кол-ве 2—6% от веса сухой смолы. Полученную стабильную суспензию используют для клеев или (в смеси с измельченной пробкой) для получения композиционных материалов. Напр., анилин и трикрезилфосфат добавляют к водн. р-ру продукта конденсации мочевины и формальдегида с вязкостью 1200 *спуаз*, смесь энергично перемешивают, смешивают с наполнителем (пробкой) и р-ром лимонной к-ты в качестве отвердителя. А. Дабагова

13019 П. Смолы. Морфит (Resinous compositions. Morfit Edwin F.) [American Cyanamid Co.]. Канадск. пат. 519372, 13.12.55

Стабильная при ~20° пресскомпозиция, способная быстро превращаться в неплавкое состояние при повышенных т-рах, содержит термореактивную мочевино- или меламиноформальдегидную смолу, 0,05—0,5% (или 0,25—0,45%) ангидрида тетрахлорфталевой к-ты и 0,1—0,5% (или 0,25—0,45%) гексаметилентетрамина. Мол. отношение мочевины к CH_2O в смоле составляет 1:1,1—2,5. В качестве катализатора можно использовать также тетрахлорфталевую к-ту. А. Дабагова

13020 П. Пресскомпозиции на основе термореактивных смол. Клейнер, Бангс (Perfectionnement aux procédés de préparation d'une composition de moulage à base de résine thermo-durcissable. Kleiner Julius, Bangs Howard Tracy) [American Cyanamid Co.]. Франц. пат. 1107707, 4.01.56

Термореактивную смолу (напр., сироп аминоальдегидных смол или сухие смолы), пластификатор, наполнитель и пигмент хорошо смешивают при 25—95°, сушат при 40—100° (по сухому термометру) и 25—60° (по влажному термометру) до содержания ≤ 15% летучих, измельчают до размера частиц 44—1410 μ и пропускают через зоны, нагретые от 20 до 150° (напр., через зоны с т-рой 20—30°, 60—135° и 40—125°). Композицию далее непрерывно выдавливают в виде ленты, прутков, таблеток и охлаждают. Напр., измельченную смесь (в ч.) 216 меламиноформальдегидной смолы (в виде порошка), 144 порошкообразной модифицированной анилинформальдегидной смолы, 240 α-целлюлозы, 6 стеарата Ca, 6 MgO и 1,2 красной кадмиевой помещают в червячный пресс с изменяющейся вдоль по цилиндру т-рой от 70 до 100°. Шнек аппарата имеет 60 об/мин и подает массу через матрицу в 5 *см*, имеющую 199 отверстий диам. 1,8 *мм*. Полученные таблетки пресскомпозиции имеют диаметр и длину ~ 1,8 *мм*. Ю. Васильев

13021 П. Термореактивные прессматериалы. (Thermally hardenable synthetic resin moulding mixtures or compositions) [Soc. D'Études pour Revetements Chimiques et Impregnations]. Англ. пат. 731719, 15.06.55

Термореактивные прессматериалы для камер электрич. дугогасящих приспособлений состоят из меламиноформальдегидной смолы, волокнистого асбеста и смеси равных кол-в SiO_2 и микроасбеста. Общее кол-во наполнителя значительно превышает содержание смолы. Напр., композиция состоит из 30% меламиноформальдегидной смолы, 30% порошкообразной SiO_2, 28% микроасбеста, 11% асбеста и 1% стеарата Ca. Материал прессуют при 160° и 300 *кГ/см²* в течение 40 сек. Б. Киселев

13022 П. Способ получения смол из цианамида или дициандиамида. Кесс, Лонденберг (Verfahren zur Herstellung von harzartigen Kondensationsprodukten aus Cyanamid oder Dicyandiamid. Kaess Franz, Londenberg Ursula) [Süddeutsche Kalkstickstoff-Werke A.-G.]. Пат. ФРГ 917392, 2.09.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 16, 3748 (нем.)]

Цианамид или дициандиамид конденсируют сначала с альдегидом в присутствии органич. к-ты, затем добавляют продукт р-ции органич. к-ты с диацандиамидом и продолжают конденсацию, лучше в щел. среде. Получают устойчивые к действию кипящей воды прессовочные массы. М. Альбам

13023 П. Полимер основного характера, получаемый конденсацией полиамина и дикарбоновой кислоты. Аллен, Друитт (Basic polymer from a polyamine-dicarboxylic acid condensation. Allen Sidney J., Drewitt Kames G. N.), Канадск. пат. 512610, 3.05.55

Линейные полиамиды получают при нагревании полиамина, имеющего в качестве реакционноспособных групп 2 первичных NH_2-группы и ≥ 1 вторичной аминогруппы, с эквимолекулярным кол-вом насыщ. алифатич. дикарбоновой к-ты или ее сложного эфира. Напр., тетрамин ф-лы $NH_2(CH_2)_x NHCH_2CH_2NH(CH_2)_x$-$NH_2$ ($x > 3$) нагревают с эфиром щавелевой к-ты; конденсацию прекращают до того, как полимер станет нерастворимым и неплавким. С. Сосин

13024 П. Получение термореактивных полиамидов. (Process for the production of thermosetting polyamides) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Англ. пат. 724236, 16.02.55

Термореактивные N-алкилолполиамиды получают нагреванием в присутствии воды соли дикарбоновой к-ты и N-алкилолдиамина. В смеси могут присутствовать соли диаминов и двуосновных к-т, аминокислоты и лактамы. Исходными в-вами служат N-этилолдекаметилендиамин, N,N'-*бис*-(этилол)тетраметилендиамин и подобные в-ва, глутаровая, адипиновая, пимелиновая, себациновая к-ты, тетра- и гексаметилендиамин, аминокапроновая к-та, капролактам. Смесь (в ч.) 10 N,N'-*бис*-(этилол) гексаметилендиаминадипината, 90 капролактама, 4 гексаметилендиаминадипината и 2,5 воды нагревают в атмосфере N_2 6 час. при 260°. Полученный полиамид растворим в крезоле, но при нагревании до 170° теряет растворимость. Ю. Васильев

13025 П. Способ получения полиуретанов. Тришман, Веннер (Verfahren zur Herstellung von Poly-

urethanen. Trieschmann Hans-Georg, Wenner Gotthilf) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 919610, 28.10.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 19, 4469 (нем.)]

Сложные *бис*-эфиры хлоругольной к-ты и диоксисоединений обрабатывают смесями диаминов, содержащих > 30% этилендиамина; наряду с этилендиамином можно применять диамины, содержащие ≥ 3 атомов С в молекуле. Диамины применяют в виде солей, из которых их получают в свободном виде путем прибавления в-в, связывающих к-ты. Напр., *бис*-эфир хлоругольной к-ты и 1,4-бутандиола обрабатывают этилендиаминсульфатом и гексаметилендиаминсульфатом или этилендиаминнитратом, гексаметилендиаминсульфатом и 1,4-диаминоциклогексансульфатом. Продукты применяют для получения волокна и формованных изделий. М. Альбам

13026 П. Отверждение смешанных линейных простых полиоксиалкиленуретанов галоидными соединениями. Нелсон (Curing of chain extended polyalkylene ether-polyurethane polymer with halogen compounds. Nelson Jerry A.) [E. I. du Pont Nemours and Co.]. Пат. США 2734045, 7.02.56

Патентуется способ отверждения полимера, состоящего из структурных звеньев ф-лы —[NH—(RNHCOOAOCONH)$_n$—RNH—(XNHRNH)$_m$]X—, где —OAO— 2-валентный радикал, полученный отнятием концевых атомов Н у простого полиоксиалкиленового эфира гликоля с мол. в. ≥ 750; R — 2-валентный органич. радикал, не реагирующий с изоцианатными группами (напр., 2,4-толуилен), X — карбонил или диацил, не имеющий других ненасыщ. связей, кроме связей C=C; n — целое число > 0, m — целое число, включая 0. Отношение числа радикалов R и радикалов —OAO— составляет в полимере от 1,1 : 1 до 12 : 1 и ≥ 35 вес.% от полимера составляют радикалы —OAO—. Для отверждения полимер вальцуют с 1—10 ч. отвердителя и с 1—10 ч. акцептора к-ты. В качестве отвердителей используют активные галоидные соединения, имеющие ≥ 2 активных атомов галоида и не содержащие других реакционноспособных групп, напр. галогензамещ. бензохиноны (тетрахлорбензохинон), диацилгалогениды, и соединения, содержащие 2 хлорметильные группы, напр., 2,4-ди-(хлорметил)анизол и 1,4-ди-(бромметил)бензол. В качестве акцептора используют окиси и гидроокиси Mg, Ca и Ba (напр. MgO), окиси Zn, Pb и Sb. Кол-во акцептора должно составлять ≥ 50 вес.% галоидного соединения. Смесь отверждают при 80—150°. 1 моль политетраметиленгликоля со средним мол. в. 2150 помещают в смеситель, нагревают до 80—85°, добавляют 2,3 моля 2,4-толуилендиизоцианата, перемешивают 3,5 часа в атмосфере N_2 при 110—120°, переносят массу на вальцы, развальцовывают в лист и вводят на вальцах на каждые 100 вес. ч. полимера 4 ч. адипоилхлорида и 5 ч. MgO. Часть массы помещают в форму и отверждают под прессом при 105° в течение 16 час. Полученный материал имеет при 25° сопротивление на разрыв 132,5 *кГ/см²* и удлинение 600%. Ю. Васильев

13027 П. Получение линейных полимеров на основе мочевины или тиомочевины (Procédé de fabrication de hauts polymères linéaires à base d'urée ou de thiourée et produits en résultant) [Toyo Koatsu Industries, Inc.]. Франц. пат. 1110978, 20.02.56

Линейные полимеры получают соконденсацией мочевины, тиомочевины или их смеси с двуосновной к-той и (или) диамином (напр., гексаметилен-, нонаметилен-, фенилен- или циклогександиамином). 1 моль нонаметилендиамина и 1 моль тиомочевины растворяют в равном кол-ве *м*-крезола (I) и нагревают в токе CO_2 при 200° в течение 5 час. Отгоняют под вакуумом I и получают светлый желтый полимер, имеющий характеристич. вязкость 0,947 в I. Ю. Васильев

13028 П. Способ получения эфиров гликолей и дициклоалкоксидихлорсиланов (Procédé de préparation d'esters à partir de dicycloalkoxy-dichlorosilanes avec des glycols) [Lonza (Usines électriques et chimiques) (Soc. An.)]. Франц. пат. 1108243, 10.01.56

Проводят р-цию между дициклоалкоксидихлорсиланами, напр. между дициклогексилоксидихлорсиланом (I), и гликолями в присутствии C_5H_5N или другого третичного основания, и инертного р-рителя, напр. C_6H_6 или галоидированного углеводорода. В качестве гликолей используют бутан- или бутендиол, гександиол, пинаконы или терпингидрат. Продукты р-ции, в зависимости от исходного гликоля, представляют собой мономерные или полимерные (до октамера) эфиры кремневой к-ты. Продукт взаимодействия I с гликолем переходит на воздухе в нерастворимый полимер с большим содержанием Si. Продукт взаимодействия I с терпингидратом растворим в органич. р-рителях и может быть использован для гидрофобных покрытий. При взаимодействии I с гликолями, дающими с $SiCl_4$ мономерные циклич. эфиры, напр., с пинаконами и их производными образуются мономеры, а при взаимодействии с 1,3- или 1,4-бутандиолом, с 1,4-бутендиолом или дигликолем образуются мономеры или полимеры, стойкие к гидролизу и превращающиеся после длительного действия воды в устойчивые смолы, применяемые в качестве пластификаторов и для гидрофобных покрытий. Напр., р-р 1 моля гликоля в 2 молях C_5H_5N и 5-кратном объеме CH_2Cl_2 вводят по каплям в р-р 1 моля I в 5-кратном объеме CH_2Cl_2, кипятят 2 часа, отфильтровывают C_5H_5NHCl, из фильтрата отгоняют р-ритель, отделяют вновь выпавший C_5H_5NHCl и получают вязкое масло, растворимое в C_6H_6, $CHCl_3$, но нерастворимое в петр. эфире и ацетонитриле; выход 80%. Во влажном эфире полимер отщепляет гликоль и переходит в нерастворимый полимер. Я. Кантор

13029 П. Пластическая масса. Гудуин (Plastische Masse. Goodwin John Thomas, jun.) [Dow Corning Corp.]. Пат. ФРГ 916117, 5.08.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 19, 4469 (нем.)]

Пластическая масса состоит из 2,5—15 вес.% бутилированной меламиноформальдегидной смолы и 85—97,5% смолы, полученной из 65—80 вес.% полиорганосилоксана (содержащего 65—75 мол.% фенилметилсилоксановых и 25—35 мол.% монофенилсилоксановых звеньев), 10—17,5 вес.% глицерина и 10—17,5 вес.% фталевого ангидрида. Массу применяют для произ-ва изоляционных материалов. Ю. Васильев

13030 П. Линейная конденсация полиметиленгликоля и диаминодифенила. Литтон (Linear condensation polymers of a polymethylene glycol and a diaminodiphenyl. Lytton Marion R.) [American Viscose Corp.]. Пат. США 2721849, 25.10.55

Патентуется линейный полимер ф-лы (I), где x — целое число от 6 до 18, n — целое число > 1 и R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 и R^6 (каждый в отдельности) — атом Н, галоида, алкил, имеющий 1—3 атома С, или арил ряда бензола. Патентуется также изомерный полимер (в котором группы NH_2 находятся на месте радикалов R^1 и R^6, а цепи $(CH_2)_x$ присоединены по месту R^3 и R^4) и продукты N-ацилирования этих полимеров, где ацильная группа содержит 2—4 атома С. Ю. Васильев

13031 П. Цветостабильные этилцеллюлозные пластики с белым пигментом. Савидж (Color stabilized white pigmented ethyl cellulose plastic compositions. Savage Albert B.) [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2731357, 17.01.56

Этилцеллюлозные пластики содержат белый пигмент (TiO_2) и 4,4'-*бис*-(3,4-метилендиоксибензамидо)-стильбен-2,2'-дисульфокислоту (I) в кол-ве от 0,2 ч. на 1 000 000 ч. до 10% от веса этилцеллюлозы. 2 *г* I растворяют в ~500 *мл* смеси 80 об.% толуола и 20 об.% спирта; р-р добавляют к горячей водн. суспензии свежеосажденной этилцеллюлозы, содержащей ~2300 *г* эфира целлюлозы. Толуол и спирт удаляют испарением из этилцеллюлозы, которую сушат на воздухе при ~80°, смешивают с TiO_2 и пластифицируют. Пластич. масса содержит 81 вес.% этилцеллюлозы, 3% TiO_2 и 16% ди-*трет*-октилдифенилоксида. Пластик имеет чисто белый цвет и не обладает желтоватым или зеленоватым оттенком. О. Славина

13032 П. Этерифицированная лигноцеллюлоза и способ ее получения. Халлонкуист (Etherified lignocellulose, etherified lignocellulose containing products, and method of making same. Hallonquist Earl G.) [Plywood Research Foundation]. Канадск. пат. 517735, 25.10.55

Сырую лигноцеллюлозу (I) смешивают с водн. р-ром основания (конц-ия 40—60 вес.%) и этерифицирующим (напр., бензилирующим) агентом, взятым в кол-ве ⩽100% (или ⩽25%) от веса I и равном весу взятого основания. Смесь нагревают до 90—150°, отделяют этерифицированную I, смешивают ее со смолой и прессуют под давл. 3,5—35 *кГ/см²* при 100—300° в течение 2—30 мин. Ю. Вендельштейн

13033 П. Способ производства пластификаторов. Ватанабэ, Кувата (可塑物の製造法. 渡邊誠一, 桑田勉) [菱華產業株式會社, Хисихана сангё кабусики кайся]. Японск. пат. 4345, 24.06.55

Пластификаторы для поливинилхлорида и его сополимеров имеют ф-лы $CH_3(CH_2)_7CH(B)(CH_2)_8A$ или $CH_3(CH_2)_8CH(B)(CH_2)_7A$, где A — группа ф-лы $COOCH_3$ или CN и B-группа ф-лы n-$C_6H_4OCOCH_3$, n-C_6H_4R, или CN и B-группа ф-лы n-$C_6H_4OCOCH_3$, n-C_6H_4R, n-C_6H_4OR, нафтил или 5-R-нафтил (R — алкил). Напр., поливинилхлорид, содержащий в качестве пластификатора 50 вес.% метилового эфира ацетоксифенилоктадекановой к-ты, имеет предел прочности при растяжении 170 *кГ/см²*, удлинение 143%, модуль упругости при 100%-ном удлинении 143 *кГ/см²*, морозостойкость −14° и уд. объемн. сопротивление $7{,}66 \cdot 10^{13}$ *омсм* при 30°. В. Иоффе

13034 П. Пластификаторы для синтетических смол. Уфер (Weichmacher für Kunststoffe. Ufer Hanns) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 945659, 12.07.56

В качестве пластификаторов для синтетич. смол (полиамидов или полиуретанов) применяют продукты, полученные при конденсации смеси в-в, образующих полиамиды, содержащей ⩾ 15% оксикарбоновых к-т. Пластификаторы можно также обрабатывать окисями алкиленов. Напр., смесь (в ч.) 120 гексаметилендиаминадипината, 120 ε-капролактама, 170 воды и 200 n-оксибензойной к-ты нагревают 16 час. при 160—165°, отгоняя жидкие летучие. Получают воскообразный при ~ 20° продукт. Из р-ра, содержащего 7 ч. полиамида из 60% гексаметилендиаминадипината и 40% ε-капролактама, 3 ч. вышеуказанного пластификатора и 40 ч. 80%-ного водн. CH_3OH, отливают пленку и высушивают при 70—80°. Получаемая мягкая и прозрачная пленка имеет хорошую морозостойкость. М. Альбам

13035 П. Виниловые полимеры, пластифицированные эпоксиэфирами (Epoxy esters and vinyl polymers and copolymers plasticized therewith) [Monsanto Chemical Co.]. Англ. пат. 728258, 13.04.55

Поливинилхлорид и его сополимеры с винилацетатом и винилиденхлоридом пластифицируют ацилированными эпоксирицинолеатами ф-лы $CH_3(CH_2)_5$-$CH(OOCR)CH_2(\overline{CHCHO})(CH_2)_7COOTOOCR'$, где R и R' — алкил с 1—5 атомами C, T — алкилен с 2—6 атомами C, алкиленоксиалкилен с 4—8 атомами C или полиалкиленоксиалкилен с 6—10 атомами C. Эти в-ва используют также с другими пластификаторами. В примерах приведены: 2'-ацетоксиэтил-9,10-эпокси-12-ацетоксиоктадеканоат; 2'-пропионилоксиэтил-9,10-эпокси-12-ацетоксиоктадеканоат и другие в-ва. Б. Киселев

13036 П. Окрашивание пластических листовых материалов, применяемых в производстве защитных экранов. (Dyeing plastic sheets for use in glare screens) [Libbey-Owens-Ford Glass Co.]. Англ. пат. 729755, 11.05.55

Термопластичные листовые материалы на основе пластифицированного поливинилбутираля, применяемые в произ-ве безопасных стекол для светозащитных экранов, окрашивают, постепенно опуская лист с определенной скоростью в ванну с водно-спиртовым р-ром кислотного красителя. Лист затем быстро извлекают из ванны и промывают сначала водн. спиртом и затем водой. Для пластификации поливинилбутираля используют дибутоксиэтиладипинат, дибутилсебацинат, триэтиленгликольдигексоат или смесь триэтиленгликолькапроната и триэтиленгликолькаприлата. Оборудование для окрашивания состоит из ванны, подвижного кронштейна для подвешивания листов поливинилбутираля, системы управления, обеспечивающей погружение листов в ванну с определенной скоростью и быстрое их извлечение, приспособления для обмывания листов опрыскиванием их с двух сторон водн. спирт. р-ром, приспособления для обмывания водой и приспособления для окончательного обмывания дистил. водой. Б. Киселев

13037 П. Поливиниловые смолы, содержащие основные органические соли Pb (Polyvinyl resin compositions containing organic basic lead salts) [Titan Co., Inc.]. Англ. пат. 721268, 5.01.55

Полимер или сополимер винилхлорида стабилизируют введением 0,25—10% (от веса полимера) основной соли Pb и алифатич. дикарбоновой к-ты ф-лы $C_nH_{2n}(COOH)_2$ или $C_{n+1}H_{2n}(COOH)_2$, где n — целое число ⩾ 1. В частности, используют соли малоновой янтарной, адипиновой, азелаиновой, себациновой, малеиновой или фумаровой к-т. Напр., композиция содержит сополимер винилацетата и винилхлорида, диэтилфталат и двуосновный адипинат Pb. Ю. Васильев

13038 П. Ненасыщенные сополимеры органических соединений с SO_2, стабилизированные тиофосфорными кислотами и их производными. Фаннинг (Unsaturated organic compound-sulfur dioxide resins stabilized with thiophosphoric acids and their derivatives. Fanning Robert J.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2735836, 21.02.56

Термостабильные гетерополимеры получают сополимеризацией в эмульсии SO_2 и ненасыщ. органич. в-ва с двойной связью между соседними атомами C. В сухую смолу или латекс вводят по крайней мере один из следующих стабилизаторов: 1) $X{=}P(XR)_3$, где X — атом O или S, причем число атомов S в молекуле может быть от 1 до 3; R — атом H (не более 1 в молекуле), алкил, имеющий 1—16 атомов C, одновалентный ароматич. или алициклич. углеводородный радикал, содержащий ⩽ 16 атомов C; 2) в-во ф-лы $S = P(SH)(SR')_2$; 3) в-во ф-лы $X[P({=}X)(XR')_2]_2$, где

X — атом O или S, причем число атомов S в молекуле должно быть ⩾3; 4)в-во ф-лы $[P(=X)(XR')_2O]_nM$, где X — O и по крайней мере один из X — атом S; 5) в-во ф-лы $[P(=O)(XR')_2S]_nM$; 6) в-во ф-лы $[P(=S)(XR')(SR')S]_nM$, где X — O или S. В ф-лах R' — алкил, одновалентный ароматич. или алициклич. углеводородный радикал, содержащий ⩽16 атомов C и M — металл из группы Ia, IIa, IIв и IVв периодической системы (Li, Na, K, Mg, Ca, Ba, Zn, Cd, Hg, Pb, Sn); *n* — валентность металла. Стабилизатор вводят в кол-ве 0,05—10% от веса смолы. Примеры стабилизаторов: ди-*н*-додецил- или ди-*н*-гексилдитиофосфорная к-та и тетралаурилтритиопирофосфаты. Напр., полимеризуют мономеры в эмульсии состава (в вес. ч.): технич. (95%-ный) бутилен 46,7, SO_2 88,3, вода 220, NH_4NO_3 0,5, «Мапрофикс» (60%-ная паста лаурилсульфата Na) 1,0 в течение 4,8 час. при 38° с 96%-ной конверсией. В конце р-ции выпускают избыток SO_2, латекс нагревают до 43°, вводят 2 *л* 20%-ного р-ра NaCl и 3 *л* CH_3OH и нагревают до 60°. Смолу промывают водой и сушат. Стабилизатор, растворенный в бензоле, добавляют к сухой порошкообразной смоле. Образцы, стабилизированные ди-*н*-додецилдитиофосфорной к-той (2% от полимера) при нагревании в течение 1 часа при 190°, имели потерю в весе 2,6% (нестабилизированные — 17,3%). Ю. Васильев

13039 П. Смолы (Resinous compositions) [British Resin Products, Ltd]. Англ. пат. 727801, 6.04.55

Смолы, имитирующие перламутр, состоят из производных целлюлозы (ацетата, пропионата, ацетобутирата целлюлозы или этилцеллюлозы), содержащих 1—20 вес.% оксисалицилата Bi, или из полистирола (также из поли-α-метилстирола, хлор-, метил- или этилзамещ. в ядре производных стирола и их сополимеров), содержащих 0,1—10% оксикарбоната Bi, или из фенолформальдегидной (также из крезол-, ксиленол- или резорцинформальдегидной) смолы, содержащей 1—5% оксикарбоната Bi. Соли Bi вводят в композицию на горячих вальцах. Переработку материала в изделия осуществляют выдавливанием, прессованием или литьем. Применяемые производные целлюлозы содержат 50—60% ацетильных групп или 36—37% бутирильных и 13—14% ацетильных групп (в пересчете на соответствующие к-ты) или 42—50% этоксигрупп. Напр., ацетат целлюлозы смешивают с 7% оксисалицилата Bi и 38% диметилфталата на горячих вальцах, лист измельчают и вновь смешивают с порошкообразным ацетатом целлюлозы, содержащим 55% диметилфталата и взятым в кол-ве ~33% от веса пигментированной массы. Композицию используют для литья под давлением. Б. Киселев

13040 П. Способ получения прессованных изделий из синтетических смол. Черный, Шмиц (Verfahren zur Herstellung von Kunstharzpreßkörpern. Cserny Ludwig, Schmitz Joseph) [Chemische Werke Albert]. Пат. ФРГ 945657, 12.07.56

Перед прессованием прессмассу обрабатывают парами вызывающего набухание смолы р-рителя с т. кип. < 100°, напр. CH_3OH, C_2H_5OH, ацетона или альдегидов. Обработку ведут для сокращения длительности в вакууме до привеса 0,5—3,5%. Обработанную массу, имеющую повышенную текучесть, хранят в плотно закрывающихся барабанах. М. Альбам

13041 П. Получение листового поли-α-хлоракрилата. Анспон, Пшорр (Procédé de fabrication de feuilles en alpha-chloroacrylate polymère. Anspon Harry Davis, Pschorr Frank Eric) [General Aniline & Film Corp.]. Франц. пат. 1107898, 5.01.56

Листы из поли-α-хлоракрилата получают полимеризацией мономера в форме, образованной двумя параллельными плоскостями (напр., стеклянными пластинами) и расположенной наклонно на плоской жесткой опоре. Форма имеет по периметру боковые стенки из плавкого материала и относительно тонкую и гибкую верхнюю плоскость. Форму заполняют через отверстие у верхнего края достаточным кол-вом жидкого α-хлоракрилата (напр., метил-α-хлоракрилата), на верхнюю плоскость формы накладывают жесткую плиту, дают выйти газам через верхнее отверстие, которое по заполнении формы закрывают. После желатинизации мономера удаляют жесткие поддерживающие плиты, уменьшают высоту боковых стенок для компенсации усадки и продолжают полимеризацию при т-ре ниже т-ры плавления боковых стенок. Напр., форму изготовляют из двух стеклянных полированных пластин размером 120 × 180 × 0,63 *см* с боковыми прокладками толщиной 8,25 *мм* из амальгамы сплава Вуда (80% сплава Вуда и 20% Hg), размещенными с промежутками по 30 *см*. Края заклеивают бумагой, проклеенной зеином, и форму помещают с наклоном (25 *мм* на 30 *см* по длине диагонали) на плоскую опору. Через отверстие в верхнем углу заливают 17,4 *л* мономера, имеющего т-ру —35° и содержащего 0,032% перекиси *трет*-бутила и 0,06% дибутилдиацетата Sn, и заклеивают место для заполнения куском бумаги, оставляя маленькое отверстие для выпуска газов. На форму накладывают верхнюю прижимную плиту и закрепляют ее пружинными скобами. По удалении всего газа отверстие быстро заклеивают, выдерживают форму в горизонтальном положении в темноте при ~20° в течение 16 час., удаляют верхнюю и нижние прижимные плиты, помещают форму в масляную баню при 60° на 1,25 часа для размягчения боковых прокладок и быстро охлаждают ванну до 40° для регулирования экзотермич. процесса полимеризации, которая продолжается 12—18 час. до прекращения усадки. Т-ру бани затем поднимают в течение 22—24 час. до 120°. Полученный лист имеет толщину 6,68 ± 0,2 *мм*. Ю. Васильев

13042 П. Способ формования выпуклых прозрачных изделий из термопластов. Хёрман (Verfahren zum Formen von gewölbten Sichtscheiben aus warmformbaren Kunststoffen. Hörmann Heinrich) [W. Kopperschmidt & Söhne]. Пат. ФРГ 883636, 20.07.53

Способ состоит в том, что листовой материал первоначально нагревают до приобретения им пластичного состояния, подвергают предварительному формованию, напр., давлением воздуха, после чего, материал, находящийся еще в пластичном состоянии, окончательно формуют прижатием к матрице. А. Жданов

13043 П. Слоистые материалы (Laminated fabrics) [British Nylon Spinners, Ltd]. Англ. пат. 730042, 18.05.55

Ткань, содержащую ⩾75 вес.% линейного полиамида, смачивают или пропитывают р-ром одно- или двухатомного фенола в жидком алифатич. или циклоалифатич. углеводороде или их галогенпроизводных, с т. кип. ⩾ 60°, обкладывают наружными слоями ткани, содержащими 25 вес.% полиамидной смолы, и прессуют пакет под давлением при нагревании. В случае нечетного числа слоев ткань, содержащую 75 и 25% полиамида, чередуют так, что наружные слои содержат 25% полиамида. Для пропитки используют фенол, резорцин или *м*-крезол и р-рители — петр. эфир, циклогексан, CCl_4 или пентахлорэтан. Слоистый материал затем промывают в разб. р-ре щелочи, ополаскивают и сушат. Напр., ткань, состоящую только из полигексаметиленадипинамида, погружают в р-р фенола в циклогексане, складывают три листа пропитанной ткани и прессуют при 160°. Б. Киселев

13044 П. Концентрирование вязких растворов. [Concentration of viscous solutions) [British Celanese, Ltd]. Англ. пат. 730859, 1.06.55

Вязкие р-ры высокомолекулярных в-в в летучих р-рителях концентрируют выдавливанием р-ра в виде тонких струек или лент в таких условиях, что часть р-рителя немедленно испаряется. Кол-во испаряемого р-рителя таково, что р-р после испарения остается жидким. Желательно, чтобы содержание р-рителя в атмосфере камеры испарения составляло $\geqslant 75$ об.%. Перед выдавливанием р-р можно нагревать под давлением выше т-ры кипения р-рителя и выдавливать его в зону испарения. Диаметр отверстий, через которые происходит выдавливание, не должен превышать 2 *мм* и обычно составляет 0,3—0,8 *мм* (ширина щелей 0,1—1 *мм*). Этим способом концентрируют р-ры ацетата целлюлозы или сополимера винилхлорида и винилацетата в ацетоне и р-ры полиакрилонитрила в водн. р-ре нитрометана. Напр., 28%-ный р-р ацетата целлюлозы пропускают под давлением через обогреватель с т-рой 120° и затем выдавливают через насадку с отверстиями диам. 0,6 *мм* в вертикальный цилиндрич. испаритель, в котором поддерживают атмосферное давление и конц-ию паров ацетона ~ 95 об.%. Внешнюю стенку испарителя охлаждают водой. Часть ацетона конденсируется между внутренней и внешней стенкой испарителя и удаляется через кран. Конц. р-р удаляют через центральное отверстие. Б. Киселев

13045 П. Композиции для изготовления облицовки. Анфинсет (Composition for the production of plastic articles or coverings. Anfinset H. M.). Англ. пат. 732699, 29.06.55

Композиция для изготовления облицовочных материалов состоит из термопластичной смолы (поливинилхлорида, поливинилацетата или полистирола), 30—100% гидратированной слюды и в некоторых случаях содержит пластификатор (трифенил- или трикрезилфосфат) и мягчитель (хлорированные углеводороды). Кроме слюды композиция может содержать тальк, каолин или полевой шпат. Б. Киселев

13046 П. Материалы с начесом (Pile-surfaced materials) [British Celanese, Ltd]. Англ. пат. 738290, 12.10.55

Для приклеивания волокон к полотну при изготовлении материала с начесом применяют р-р полиэфирамида в смеси метилэтилкетона, метилизобутилкетона и моноэтилового эфира этиленгликоля, содержащий сшивающий агент (продукт конденсации амина и формальдегида или гексаметиловый эфир гексаметилолмеламина) и кислый катализатор — хлорированный нафтол, напр., 2,4-дихлорнафтол. В качестве р-рителя можно применять смесь равных кол-в метилэтилкетона и толуола, этилендихлорида и бензола или этиллактата и бензола. Полиэфирамид получают конденсацией адипиновой к-ты, этиленгликоля и моноэтаноламина, модифицированного гексаметилендиизоцианатом. При наклейке волокон р-ритель удаляют при 130° и отверждают при 140°. Б. Киселев

13047 П. Прозрачный материал из полиметилметакрилата, задерживающий рентгеновские лучи. Сига (透明なるメタアクリール酸メチルエステル製レントゲン線遮蔽材料. 志賀富士男). Японск. пат. 6718, 22.09.55

Прозрачный материал получают, добавляя к 100 вес. ч. метилметакрилата 90 вес. ч. HgJ_2 и 31 вес. ч. KJ. После перемешивания в течение 10 мин. к смеси добавляют 200 вес. ч. полиметилметакрилата и нагревают в течение 20 мин. при 100° под давлением. Из полученного полимера изготовляют прозрачные листы толщиной 3,1 *мм*, которые на расстоянии 100 *см* не пропускают лучи рентгеновской трубки, работающей под напряжением 65 *кв* и при силе тока 50 *ма*. Защитное действие этих листов эквивалентно пластинам из Pb толщиной 0,5 *мм*. В. Иоффе

13048 П. Способ и устройство для получения пластических масс. Эскалес (Procédé et appareil pour la préparation de masses plastiques et produits en résultant. Escales E. E.). Франц. пат. 1055755, 22.02.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 23, 5436 (нем.)]

Порошкообразную термопластичную смолу желатинируют с помощью пластификатора, облучая тепловыми лучами, без давления так, что порошкообразная форма смолы сохраняется. Пластифицированный порошок затем перерабатывают обычным способом. Напр., в смесителе смешивают в течение 30 мин. 70 ч. порошкообразного поливинилхлорида с 30 ч. ди-2-этилгексилфталата, обогревая смесь двумя ИК-лампами по 250 *вт* до т-ры 90°. Охлажд. порошок пропускают через червячный пресс таким образом, что масса выходит из пресса нагретой до т-ры $> 160°$. М. Альбам

13049 П. Формованные изделия с металлическим покрытием — зеркала и рефлекторы. (Moulding articles having a metal layer thereon, e. g., mirrors and reflectors) [Philips Electrical Industries, Ltd]. Англ. пат. 722963, 2.02.55

Для изготовления рефлекторов форму покрывают слоем лака, затем слоем металла и после этого формуют изделие в подготовленной таким образом форме, получая предмет, покрытый слоем металла и лака. Последний может быть удален или сохранен как защитное покрытие. Применяют лаки, не прилипающие к форме,— р-р ацетата целлюлозы, поливинилхлорид, сополимер винилхлорида и винилацетата. Могут применяться также спец. отделяющие в-ва (напр., р-р стеарата Al в трихлорэтилене), позволяющие легко извлекать изделие вместе с лаковой пленкой. При необходимости создать сцепление между материалом рефлектора и металлич. слоем можно применять связующее, напр. водн. эмульсию поливинилацетата. Материалом для изделия служат: термопластичные или термореактивные смолы, битумы, гипс, целлюлозное волокно, низкоплавкие сплавы. Металл (Al, Ag, Cr) наносят на лак распылением, испарением или покрытием р-ром металлич. соли и восстановителя. Алюминиевую форму смачивают р-ром стеарата Al в трихлорэтилене, испаряют р-ритель, наливают в форму лак (р-р ацетата целлюлозы в ацетоне и этиллактате), после сушки форму покрывают р-ром термореактивной мочевиноальдегидной смолы, отверждают пленку при 120° и наносят катодным распылением в вакууме слой Al. В подготовленную форму запрессовывают полистирол и у готового изделия удаляют р-рителем наружный лаковый слой из ацетата целлюлозы. Ю. Васильев

13050 П. Способ получения формованных изделий с применением эмульсий поливинилацетата. Грюнфельд (урожд. Брейтхаупт) (Verfahren zur Herstellung von geformten Gegenständen unter Verwendung von Polyvinylacetatemulsionen. Grünfeld Else, geb. Breithaupt). Пат. ФРГ 945719, 12.07.56

Волокнистый материал, напр. целлюлозу, шерсть и т. п., в виде очесов или ткани пропитывают эмульсией поливинилацетата, предварительно смешанной с пробковой пылью, пластификатором и краской (напр., из нитроцеллюлозы), после чего на поверхность волокнистой основы накатывают сильно впитывающий материал (молотую пробку) и формуют массу в гипсовой форме. На внешнюю сторону получаемого предмета наносят 20% молотой пробки от кол-ва, наносимого на внутреннюю сторону. Можно применять также водн. краски. Способ используют для получения муляжей и подобных изделий. Напр., пропитывающая масса состоит (в %) из 14,1 гипса, 28,2 пробковой пыли, 14,1 эмульсии поливинилацетата, 1,3 дибутилфталата и 14,1 краски. Обработанную основу

формуют в гипсовой форме 15 мин. и сушат в течение 3—4 час. М. Альбам

13051 П. Способ получения пенопластов из высокомолекулярных полиуретанов. Нишк, Мюллер (Verfahren zur Herstellung von Schaumstoffen aus hochmolekularen Polyurethanen. Nischk Günther, Müller Erwin) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 945479, 12.07.56

Смесь ненасыщ. разветвленных или линейных полиэфиров, содержащих в основном концевые СООН-группы, и полимеризующихся виниловых или аллиловых соединений обрабатывают полиизоцианатами в присутствии инициаторов полимеризации. Применяемые для р-ции полиэфиры могут содержать в молекуле остатки третичных оснований. Напр., смесь (в ч.) 1425 оксэтилированного триметилолпропана (ОН-число 800), 758,5 фталевого ангидрида, 73 адипиновой к-ты и 6 N-диоксэтиламинодифенила постепенно нагревают до 200°, сначала при обычном давлении и затем под вакуумом, повышая т-ру до 215° и поддерживая ее (при 14 *мм* рт. ст.) в течение 5 час. Полученный полиэфир имеет кислотное число 1,5 и ОН-число 230. Далее т-ру снижают до 100°, добавляют 854 ч. малеинового ангидрида, нагревают до 125°, перемешивают 1 час, охлаждают до 100°, добавляют 1,5 ч. гидрохинона, 2,5 ч. 10%-ного р-ра олеата Cu в стироле и 1200 ч. стирола. К 200 ч. этой смеси прибавляют при интенсивном перемешивании 8 ч. *бис*-N-диэтиламиноэтилового эфира адипиновой к-ты, 5 ч. перекиси бензоила и 50 ч. высокомолекулярного полиэфира (I), а затем 36 ч. толуилендиизоцианата. Вскоре начинается вспенивание с выделением тепла. Полимеризация начинается лишь по окончании процесса вспенивания при интенсивном выделении тепла. Пенопласт имеет хорошую тепло- и водостойкость. I получают при нагревании (30 мин., 130°) 400 ч. полиэфира гликоля и адипиновой к-ты (с ОН-числом 56) с 40 ч. *бис*-диэтиленгликолевого эфира малеиновой к-ты и 48 ч. толуилендиизоцианата. М. Альбам

13052 П. Пенопласт в виде лент или профилей для изоляции электрических проводов. Бёзе, Томас (Schaumstoff in Form von Bändern, Profilkernen od. dgl., insbesondere zur Isolierung elektrischer Leitungen. Böhse Albrecht, Thomas Paul) [Siemens & Halske A.-G.] Пат. ФРГ 937254, 29.12.55 [Kunststoff-Rundschau, 1956, 3, № 6, 225 (нем.)]

Для получения пенопласта с ориентированным поверхностным слоем при нарезке лент из пластин или блоков пенопласт прижимают к быстро передвигающемуся ножу; под действием тепла, выделяющегося в результате трения, поверхность материала размягчается и поверхностный слой ориентируется в результате возникающих усилий. Нарезанные ленты можно пропускать через систему обогреваемых роликов; все ролики или часть их вращаются против направления движения ленты. М. Альбам

13053 П. Сополимеры (Interpolymers) [Goodrich Co., B. F.]. Англ. пат. 731226, 1.06.55

Сополимеры, применяемые в качестве ионообменных смол и полировальных составов, получают из полимеризующихся ненасыщ. карбоновых к-т, содержащих не менее одной ненасыщ. C=C-связи и не менее одной СООН-группы, и простых алкениловых эфиров многоатомных спиртов, содержащих более одной алкенильной (виниловой, аллиловой или кротиловой) группы; исходный многоатомный спирт содержит ⩾4 атомов С, к которым присоединено ⩾3 ОН-групп. В качестве исходных в-в применяют акриловую и метакриловую к-ту и их α-замещ. производные, кротоновую, β-акрилоксипропионовую, гидросорбиновую, сорбиновую, ангеликовую, цитраконовую, мезаконовую, коричную и итаконовую к-ты, малеиновый ангидрид и ее производные, 1,2,3-бутантриол, углеводы (пентозы и гексозы), сахарозу, крахмал, маннит, сорбит и в качестве компонентов для сополимеризации — стирол и его производные, N-метилакриламид, акрилонитрил, метил- и этилакрилат, метилметакрилат, винилацетат, винилпиридин, простые виниловые эфиры, эфиры малеиновой к-ты и диметакрилат этиленгликоля. Полимеризацию осуществляют в р-рителе, не растворяющем полимер (напр., в бензине, гексане, CCl_4), или в водн. среде в присутствии инициаторов (персульфатов, перекисей, гидроперекисей и азосоединений) или окислительно-восстановительных систем. Б. Киселев

13054 П. Катионообменные смолы (Organic-cation exchangers) [Chemische Fabric Budenheim A.-G.]. Англ. пат. 727476, 6.04.55

Катионообменные смолы, имеющие SO_3H- и СООН-группы и содержащие 2—5% S, получают нагреванием алифатич. полимеров (поливинилового спирта, поливинилхлорида, поливинилацетата, поливинилэтилового эфира, полиметилакрилата) или сополимера аллилацетата и малеинового ангидрида при 200—250° в течение нескольких часов с H_2SO_4. Б. Киселев

13055 П. Смолы из продуктов конденсации гуанидина и альдегида, формальдегида и амидов. Олдем, Дадли (Resins from guanidine aldehyde condensates formaldehyde and amido compounds. Oldham Wilbur N., Dudley James R.), [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 518915, 29.11.55

Нерастворимую в воде гранулированную анионообменную смолу получают при нагревании смеси формальдегида, мочевины (также диамино- или триаминотриазинов, имеющих атомы Н, связанные с каждым атомом N аминогруппы) и мономерного продукта, получаемого при конденсации 1 моля альдегида, содержащего 2—10 атомов С (*n*-диметиламинобензальдегида) с 1—2 молями гуанидина или его солей. Продукт р-ции подкисляют для желатинизации, отверждают гель при нагревании и гранулируют отвержденный гель. В качестве последнего компонента реакционной смеси используют дигуанид или моно- и дизамещ. углеводородным остатком или фурфурил гуанидины, дигуаниды или их соли. Б. Киселев

13056 П. Получение клеев (Adhesive compositions and method of making same) [Armstrong Cork Co.]. Англ. пат. 735127, 17.08.55

Клей содержит каучукоподобный сополимер бутадиена и акрилонитрила, имеющий < 15% нерастворимого в ацетоне геля и ~30% связанного акрилонитрила (сополимер предварительно вальцуют в течение 3—60 мин. при 80—163°), фенолформальдегидную смолу, при необходимости — липкое в-во (сосновую смолу, продукты р-ции смолы с многоатомными спиртами и CH_2O, кумарониндcurrently смолы), наполнители (сажу, ZnO, кол. SiO_2) и летучий р-ритель (ацетон, метилэтил- или метилизобутилкетон, метил-, этил- или амилацетат, спирт и их смеси). Могут применяться, кроме обычных фенолальдегидных смол, нерастворимые в бензоле, но растворимые в метилэтилкетоне замещ. фенольные смолы и высыхающие модифицированные маслом фенольные смолы. Ю. Васильев

13057 П. Протектированные липкие изделия. Муттера (Protected adhesive article. Muttera William H., Jr) [W. H. Brady Co.]. Пат. США 2725322, 29.11.55

Изделие с липким покрытием защищено со стороны клеевого слоя тонким полотнищем материала, которое в месте, предназначенном для удаления защитного полотнища, имеет разрез и спец. зажим, позволяющий легко захватить полотнище и удалить его с поверхности. Б. Киселев

13058 П. **Клей для улавливания пыли в фильтрах. Джефферсон, Стиггер** (Dust filter adhesives. Jefferson George D., Stigger Earl K.) [Atlas Powder Co.]. Канад. пат. 509646, 1.02.55

Жидкий клей содержит этиленгликоль (глицерин или диэтиленгликоль) и алифатич. полиоксисоединение, содержащее ⩾5 атомов С, которое состоит только из атомов С, Н и О и имеет ⩽2 атомов С на каждый атом О; это в-во хорошо растворимо в воде и образует сиропообразные р-ры. К числу таких в-в относятся полиоксиэтиленовый эфир гексита или сорбита, содержащий до 40 (лучше ~20) полиоксиэтиленовых групп в молекуле. Соотношения этих компонентов в клее находятся в пределах от 1 : 9 до 9 : 1. В состав клея входят также борная, фосфорная или сульфаминовая к-та. Напр., клей содержит 15 ч. смеси 70% этилен- и 30% диэтиленгликоля, 85 ч. полиоксиэтиленового эфира сорбита и 22,5 ч. смеси, содержащей 20 ч. H_3PO_4 и 2,5 ч. H_3BO_3. Е. Хургин

13059 П. **Способ и устройство для получения формованных изделий и протезов из органических, термопластичных или термореактивных смол. Вилль, Гёц** (Verfahren und Vorrichtung zum Herstellen von Formkörpern aus organischen, thermoplastischen oder wärmehärtbaren Kunsstoffen, insbesondere von medizinischen und dentalmedizinischen Formkörpern. Will Günther, Götz Franz) [Röhm u. Haas G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 944458, 14.06.56

Давление, оказываемое на пластину из смолы, подвергающейся горячему прессованию в форме, передается через металлич. порошок, который засыпают в форму поверх пластины. М. Альбам

13060 П. **Способ изготовления оправ для очков из термопластичной смолы. Заплетал** (Verfahren zum Herstellen von Brillengestellen aus thermoplastischem Kunststoff. Zapletal Fritz). Пат. ФРГ 931858, 5.01.56

Оправы для очков вырезают фрезой из листа термопластичной смолы с помощью прикрепленного к пантографу гравировально-фрезерного приспособления, по шаблону. Полученные при фрезеровке поверхности совершенно гладки, что упрощает дальнейшую обработку. М. Альбам

См. также раздел *Химия высокомолекулярных в-в* **и рефераты:** Общие вопросы 10732, 12795, 13149, 13150, 13153, 13263, 13316, 13317. Методы анализа 11048. Сырье 12186, 12193. Полимеризационные смолы 10767, 11033, 11710, 11711, 11767, 13330. Полиэфиры 13065. Полиорганосилоксаны 11370, 12796. Пластификаторы 12194. Стабилизаторы 12194. Слоистые пластики 12635. Ионообменные смолы 10746, 11747, 11826. Клеи 13141. Техника безопасности 11794—11796

ЛАКИ. КРАСКИ. ЛАКОКРАСОЧНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Редактор *М. Ф. Сорокин*

13061. **Пленкообразующие вещества для красок. Часть 1. Аусби** (Painting commercial vehicles. Part 1. Ousbey J. H.), Prod. Finish., 1957, **10**, № 2, 65—69 (англ.)

13062. **Лакокрасочные добавки. Часть 1. Обзор употребляемых материалов. Даггетт** (Paint and lacquer additives — 1. A survey of materials in use. Daggett W. F.), Paint Manufact., 1957, **27**, № 1, 11—16 (англ.)

Обзор свойств и применения для покрывных лакокрасочных составов сиккативов, отвердителей, антиоксидантов, стабилизаторов пленки, замедлителей высыхания покрытия для спец. целей и подобных материалов. Библ. 16 назв. Б. Шемякин

13063. **Рациональное массовое производство высокосортных лаков и красок. О различных спиртовых и масляных лаках. Андерс** (Rationelle Massenproduktion hochwertiger Lacke und Farben. Ueber verschiedene Spiritus- und Oellacke. Anders Heinz), Chem. Rundschau, 1957, **10**, № 5, 106, 108, 109 (нем.)

Рассматриваются общие свойства различных спиртовых и масляных лаков. Б. Шемякин

13064. **Полимеризация канифоли. Основа нового применения. Паркер** (Polymerisation of rosin. The key to new applications. Parker E. F.), Paint Manufact., 1956, **26**, № 12, 454—456 (англ.)

Материалы, которые способны лучше окисляться и давать высоковязкие р-ры, можно получать при полимеризации канифоли. Рассматривается химия этих соединений, преимущественно димеров, и применение получаемых продуктов для пром-сти поверхностных покрытий. Канифольные продукты имеют широкое применение для получения синтетич. смол, различных лаков и резинатов металлов-сиккативов. Б. Шемякин

13065. **Серия статей об эпоксидных смолах.**— (Speaking of epoxy resins.—), Industr. and Engng Chem., 1957, **49**, № 7, 1079—1114 (англ.)

Опубликована серия из 13 статей об эпоксидных смолах, в основном для лакокрасочной пром-сти, по следующим вопросам: 1) Техника уменьшения функциональности эпоксидных смол, применяемых для получения эпоксидноглифталевых смол. Сомервилл, и др. (Somervill C, R., Herr D. S.); 2) Отверждение пленок при одновременном процессе этерификации и олефиновой полимеризации. Гринли и др. (Greenlee S. O., Pearce J. W., Kawa J.); 3) Применение ангидридов в качестве отвердителей для эпоксидных смол. Вейсс (Weiss H. K.); 4) Р-ции полиамидных смол с эпоксидными смолами. Пирмэн и др. (Peerman D. E., Tolberg W., Floyd Don E.); 5) Расчет состава эфиров эпоксидных смол. Эрхарт и др. (Earhart K. A., Montacue L. G.); 6) Эфиры эпоксидных смол, содержащие жирные к-ты тунгового масла. Голдблат и др. (Goldblatt L. A., Hopper L. L., Jr, Wood D. L.); 7) Влияние наполнителей на эпоксидные смолы. Пэрри и др. (Parry H. L., Hewitt R. W.); 8) Малотоксичные алифатич. амины в качестве отвердителей для полиэпоксидных смол. Питт и др. (Pitt C. F., Paul M. N.); 9) Эпоксидные смолы в качестве герметизирующего материала для высоковакуумных систем. Стивала и др. (Stivala S. S., Denniger V. L.); 10) Химия окиси стирола. Шихтер и др. (Shechter L., Wynstra J., Kurkjy R. P.); 11) Эпоксидные смолы в технике точного моделирования. Гайер и др. (Guyer J. W., Thomas H. L.); 12) Применение эпоксидных смол в инструментальном деле. Спэрроу (Sparrow L. R.); 13) О выборе триэтаноламинобората, на основе механизма р-ции в качестве катализатора отверждения эпоксидных смол. Лэнгер и др. (Langer S. H., Elbling I. N.). Б. Шемякин

13066. **Ненасыщенные полиэфирные смолы как основа лаков по дереву. Турко** (Le resine poliesteri insature nella laccatura plastica del legno. Turco Antonio), Ind. legno, 1957, **9**, № 1, 20—21 (итал.)

Приведен обзор методов получения и свойств жестких и гибких ненасыщ. полиэфирных смол. Л. Песин

13067. **Об употреблении эмульсионных красок. Ле-Жантий** (Considération sur l'emploi de peintures-émulsions. Le Gentil P.), Trav. peint., 1957, **12**, № 3, 82—86 (франц.)

Общие сведения об эмульсионных красках. Наибольшее применение имеют краски на основе полистирола, стиролбутадиена, акрилатов и поливинилацетата. Б. Брейтман

13068. **Стабильность поливинилацетатных эмульсионных красок в процессе замерзания — оттаивания.** — (De vries-dooistabilitelt van Polyvinylacetaatemulsieverven.—), Verfkroniek, 1956, 29, № 4, 108—110 (гол.)

13069. **Дисперсии синтетических смол — связующие для современных красок. Милевский** (Les dispersions de resines artificielles comme liants dans les peintures modernes. Milewsky), Chim. peintures, 1957, 20, № 1, 7—21 (франц.)

Обзор наиболее распространенных дисперсий синтетич. смол (поливинилацетата, алкидно-масляных смол, бутадиенстирольного сополимера, винилпропионата), пригодных для изготовления быстро сохнущих красок для внутренних и внешних покрытий, матовых и блестящих, окрашенных в разные цвета и оттенки, удовлетворяющих требованиям гигиены (стойкие к мытью и проницаемые для газов и паров) и пригодных для нанесения любыми способами. Б. Брейтман

13070. **Опыты с дисперсиями синтетических полимерных веществ для пигментированных красок. Диссельхофф** (Erfahrungen mit Kunststoffdispersionen für Anstrichfarben. Disselhoff Helmut), Schweiz. Arch. angew. Wiss. und Techn., 1957, 23, № 2, 56—63 (нем.; рез. англ.)

Обсуждаются преимущества, недостатки и области применения полимерных дисперсий, водочувствительность и водостойкость покрытий на их основе. Приведены сравнение основных торговых сортов дисперсий полимеров, относительные преимущества пластифицированных и непластифицированных составов. На микроэлектронных фото показана структура полимерных дисперсий и их пленок. Б. Шемякин

13071. **О причине изменения цвета свинцового крона. Памфилов, Юрченко** (Про причини зміни кольору свинцевого крону. Памфілов А. В., Юрченко Г. Ф.), Наук. зап. Чернівецьк. ун-ту, 1955, 17, 62—65 (укр.; рез. русск.)

13072. **Влияние воска в рафинированном льняном масле на глянцевые эмали. Морт, Рейсон** (The effect of wax in refined linseed oil on high-gross enamels. Mort F., Raison J.), J. Oil and Colour Chemists' Assoc., 1957, 40, № 1, 24—29 (англ.)

Микроскопич. исследования показали, что появляющиеся на поверхности высушенных эмалевых пленок дефекты, производящие впечатление неполного диспергирования пигмента, объясняются наличием выступающих над поверхностью и отбрасывающих тень бесцветных крупинок воска, переходящего в масло при его получении и представляющего собой эфир жирной к-ты и жирного спирта. Г. Фрид

13073. **Пути повышения качества натуральной льняной олифы. Премет Г. К.**, Тр. Всес. н.-и. ин-та жиров, 1957, вып. 16, 33—42

Проведены сравнительные испытания малярных и защитных свойств натуральных олиф, полученных по различным режимам на основе свежеотпрессованного льняного масла, после двойной фильтрации. Наиболее высокими защитными свойствами и механич. прочностью пленок обладает полимеризованная олифа после удаления из нее фосфатидов; устойчивость пленок возрастает с увеличением вязкости олиф и содержания в них Pb-сиккатива. Фосфатиды, содержащиеся в кол-ве 0,5—0,6% (считая на лецитин) в сыром льняном масле, после обработки его при высоких т-рах, при стоянии полностью выпадают в рыхлый осадок, увлекая за собой растворенный сиккатив (Pb — в кол-ве до 45%, Mn — до 30%). Наименьшую склонность к желатинизации имеет полимеризованная олифа, наибольшую — оксиполимеризованная и далее окисленная до большей вязкости; присутствие Pb способствует желатинизации. Б. Шемякин

13074. **Обработка масел при производстве олиф и лаков. Шмидт Е. А.**, Маслоб.-жир. пром-сть, 1957, № 3, 40—42

Краткое описание некоторых способов очистки и обработки и характеристика отдельных видов масел (тунговое масло, масло сального дерева, по своим свойствам очень похожее на льняное). Б. Шемякин

13075. **Влияние степени окисления масла на качество олифы. Варламов В. С., Премет Г. К., Глокова Е. А.**, Тр. Всес. н.-и. ин-та жиров, 1957, вып. 16, 42—54

Приведены физ.-хим. показатели и описаны пленкообразующие свойства подсолнечного масла, уплотненного в различных условиях, примерно до одинаковой вязкости. Скорость уплотнения увеличивается с т-рой и кол-вом воздуха, при наличии катализатора. При менее интенсивном воздействии кислорода, более высокой т-ре и наличии катализатора удельный вес масла уменьшается. Б. Шемякин

13076. **Влияние природы полиатомных карбоновых кислот на процесс пленкообразования. Варламов В. С.**, Тр. Всес. н.-и. ин-та жиров, 1957, вып. 16, 5—17

Рассматриваются некоторые вопросы влияния полиатомных карбоновых к-т на процесс пленкообразования пентаэритритовых эфиров (I) воздушной сушки. Были синтезированы и исследованы в качестве пленкообразователей смешанные I линолевой к-ты и оксикислот (12-оксистеариновой, ацето- и тетраоксистеариновой, *n*-оксибензойной, олеиновой, рициполевой, ацеторициполевой и стеариновой), а также эфиры, содержащие фталевый ангидрид и эфирокислоты (с кислотным числом 112), полученные окислением керосина. Установлено положительное влияние оксикислот на процесс высыхания, возможность применения двуосновных насыщ. жирных к-т, таких как адипиновая и димерная линолевая, для получения пленкообразующих (олиф) в виде смешанных эфиров с насыщ. жирными к-тами. Б. Шемякин

13077. **Изучение *цис-транс* изомеризации в ходе полимеризации льняного масла, с помощью ИК-спектрофотометрии. Эльм, Молин** (Étude de l'isomérisation cis-trans par spectrophotométrie infra-rouge au cours de la polymérisation de l'huile de lin. Applications aux resines alkydes et huiles modifiées. Helme J. P., Molines J.), Rev. franç. corps. gras, 1957, 4, № 4, 189—202 (франц.)

Полоса поглощения для ИК-излучения 10,35 μ, почти отсутствующая в сыром льняном масле, достигает большой интенсивности в полимеризованных нагреванием маслах, что позволяет выдвинуть гипотезу о перегруппировке жирных кислот из *цис*-формы в *транс*-форму предшествующей полимеризации, с одновременным, но более медленным конъюгированием связей. Однако количеств. определение не удалось, так как *транс*-изомеры линоленовой к-ты не удалось выделить в чистом виде. Полимеризацию масла изучали на 4 различных сортах. Один из образцов подвергали изомеризации. Опыты показали, что при одинаковом йодном числе скорость полимеризации масел определяется присутствием *транс*-изомера. Применение изомеризованного льняного масла для произ-ва алкидных смол позволяет снизить т-ру варки на 20—30° с получением конечной вязкости такой же, как при более высокой т-ре, но с применением необработанного льняного масла. Краски на изомеризованных маслах обладают более высокими качествами: лучше сохраняют блеск, меньше желтеют, стойки в воде, не растрескиваются и лучше отверждаются, чем краски на основе алкидов, модифицированных неизомеризованным льняным маслом. Б. Брейтман

13078. **Алюкон.** Шленкер (Alukone. Schlenker F.), Dtsch. Farben-Z., 1957, 11, № 3, 95—96 (нем.)
Алюкон представляет собой масло- или смолоподобное в-во, содержащее Al, связанный с органич. компонентами при помощи кислородных мостиков, и имеет характерную группу — OAl <. Новые Al-содержащие соединения, напр. алкоголяты Al, могут применяться для различных целей, особенно в области лаковых смол, напр., как сшивающие компоненты.
Б. Шемякин

13079. **Оценка изобутилового спирта и его эфиров.** Кроули, Ванс (An evaluation of isobutyl alcohol and its esters. Crowley J. D., Vance T. E.), Paint and Varnish Prod., 1957, 47, № 2, 35—39, 99 (англ.)
Изобутиловый спирт (I) и его производные — изобутилацетат (II) и диизобутилфталат (III) производятся с 1952 г. в достаточном кол-ве и могут быть использованы в произ-ве лаков и красок. I оказывает выравнивающее действие на скорость испарения смеси р-рителей (эфиров со средней т-рой кипения), что улучшает текучесть и предупреждает помутнение лаков, снижает вязкость нитроцеллюлозных лаков в смеси изобутил- и бутил-ацетатов (миним. вязкость при конц-ии спирта 20%). II является р-рителем со средней т-рой кипения, обладает высокой растворяющей способностью и равномерной скоростью испарения. I может заменять бутанол в лаках, где кол-во спиртов со средней т-рой кипения не превышает 10%, напр. в лаках для дерева. II может заменять бутилацетат, метилизобутилкетон, *втор*-бутилацетат. III может заменять дибутилфталат и имеет преимущества перед последним — практически не имеет запаха, придает немодифицированным поливинильным, а также нитроцеллюлозным пленкам большую гибкость при низкой т-ре.
Б. Брейтман

13080. **Нефтяные растворители для лаков и красок. Части II, III, IV, V, VI, VII.** Уотерс (Paint thinners from petroleum. Parts II, III, IV, V, VI, VII, Conclusion. Waters George W.), Paint Ind. Mag., 1955, 70, № 2, 20—25; № 3, 22, 23, 24, 25; № 4, 14—17; № 5, 13—15; № 6, 14—19; № 7, 17—20, 26; № 8, 23—27 (англ.)
Рассмотрены различные свойства и строение р-рителей, получаемых при переработке нефти и применяемых в лакокрасочной пром-сти: ч. II — Нормальные и изопарафиновые углеводороды; ч. III — Нафтеновые и алкилнафтеновые углеводороды; ч. IV — Ароматич. и алкилароматич. углеводороды; ч. V — Вопросы разделения и очистки р-рителей; ч. VI — Летучесть нефтяных р-рителей; ч. VII — Р-рители без запаха; ч. VIII — Совмещение алкидных смол с р-рителями без запаха (путем добавок, напр., моноолеата глицерина). Часть I см. РЖХим, 1956, 34109. М. С.

13081. **О температуре воспламенения жидкостей.** Тинius, Рунце (Über den Flammpunkt von Flüssigkeiten. Thinius K., Runze P.), Plaste und Kautschuk, 1956, 3, № 12, 283—286 (нем.)
Обсуждаются вопросы точности определения обычными способами т-ры воспламенения р-рителей, их двойных, тройных и четверных смесей, а также р-ров растительных масел, смол, эфиров целлюлозы.
Б. Шемякин

13082. **Динамика цвета. Правильный выбор цвета окраски машин, конструктивных деталей и рабочего помещения.** Этерен-Панхёйзер (Farbdynamik. Richtige Farbtönungen für Maschinen, Konstruktionsteile und Arbeitsräume. Oeteren-Panhäuser K. A. van), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1957, 83, № 8, 189—192 (нем.; рез. англ., франц., исп.)
Рассматриваются основные принципы подразделения красок по цвету на теплые и холодные краски, краски, приближающие или удаляющие предметы по зрительному восприятию, краски, действующие возбуждающе или успокаивающе. Приведены свойства и указано физиологич. и психологич. действие некоторых холодных и теплых красок. Обсуждаются вопросы рациональной цветовой окраски стен и потолков во взаимосвязи с их конструктивными особенностями, окраски машин и применения покрытий для защиты от огня и предотвращения несчастных случаев; вопросы освещения рабочего помещения и их связь с цветом окраски.
Б. Шемякин

13083. **Отделка кожаных ремней методом безвоздушного распыления.** Килик (Airless spray used to finish luggage leather. Kilik Eugene), Industr. Finish, 1957, 33, № 3, 62, 64 (англ.)
Были изучены акриловые эмульсии, а также нитроцеллюлозные и виниловые лаки. Применение метода безвоздушного распыления приводит к экономии материалов на 8—12%, в связи с уменьшением потерь.
М. Ваньян

13084. **Окраска.** Бигос (Painting. Bigos Joseph), Sugar J., 1957, 19, № 9, 23—28 (англ.)
Общие сведения о выборе материалов и экономически целесообразных процессов окраски.
Б. Брейтман

13085. **Окраска железнодорожных вагонов распылением с подогревом.** Фосс (Das Heißspritzen von Schienenfahrzeugen. Voss Wolfgang), Industrie-Lackier-Betrieb, 1957, 25, № 8, 217—220 (нем.)

13086. **Дефекты красок и средства их исправления. Ч. 13, 14, 15, 16, 17.** Брайсон (Paint faults and remedies (13, 14, 15, 16, 17.) Bryson H. Courtney), Corros. Prever. and Control, 1955, 2, № 8, 43—46; № 9, 49—52; № 10, 41—44; № 11, 48—52; 1956, 3, № 2, 40—42 (англ.)
13. Отслаивание. Рассмотрены причины и меры предупреждения отслаивания масляных и других красок от штукатурки, верхних слоев краски от нижних в случае, если они изготовлены на различных пленкообразующих, содержат воск, следы полировочных составов и моющих средств и т. д.

14. Проницаемость лакокрасочных пленок возрастает с увеличением влажности воздуха, обратно пропорциональна толщине пленки, при увеличении т-ры на 1° проницаемость паров воды может измениться на 10%. Высокая проницаемость в начале пленкообразования уменьшается в процессе старения покрытия, а затем вновь увеличивается. Приведены средние значения сравнительной проницаемости различных пленкообразующих в-в. Среди однопигментных красок наиболее низкую проницаемость имеет свинцовый сурик (исключая Al-порошок), наиболее высокую — окись железа и основной свинцовый крон. Лаки более проницаемы, чем краски на льняном масле, так как пары воды могут проникать по тем каналам, по которым улетучивались р-рители.

15. Образование пор. Для предотвращения образования точечных отверстий на покрытиях в красочный состав добавляют высококипящий р-ритель или стеарат метилциклогексанола. Пузырение предотвращают, применяя составы с высокой вязкостью, регулируемой при помощи C_4H_9OH. Краска после приготовления должна отстояться и не содержать пузырьков воздуха. При нанесении покрытия валиками следует регулировать их скорость, для устранения аэрации лакокрасочного состава, регулировать его т-ру и давление воздуха при распылении. Окрашенные деревянные поверхности следует сушить медленно, при наиболее низкой т-ре во избежание расширения воздуха или воды, содержащихся в них.

16. Пластичность. Уточняются понятия о пластичности, растяжимости и эластичности. В качестве примеров пленкообразующих в-в рассматриваются биту-

**мы. При сравнительно небольшом мол. весе и неоднородных размерах молекул они имеют низкий предел прочности на растяжение при высокой пластичности и растяжимости, вследствие чего хорошо ведут себя при неблагоприятных обстоятельствах, несмотря на недостаточную эластичность. Пленки с высокой эластичностью, но плохой пластичностью могут отслаиваться от железной поверхности при развитии значительной ржавчины на металле; пластичные пленки в подобных условиях подвергаются только местной деформации. Рассматривается применение пластификаторов и их влияние на полимеры, вопросы несовместимого пластифицирования (воск, шеллак) во взаимосвязи с гибкостью и блеском пленок.

17. Коротко рассмотрены меры предупреждения оседания пигментов в красках, плохой текучести красок, дефектов шпаклевки. Часть 12 см. РЖХим, 1957, 56011. Б. Брейтман

13087. **Отделка панелей пультов управления. Тейлор** (How we finish instrument control panels. Taylor Slator S.), Industr. Finish, 1957, 33, № 3, 20—22, 24 (англ.)

Панели из стали горячего проката подвергают дробеструйной очистке и промывке р-рителем, затем на их поверхность наносят лаковый грунт и, после сушки, 3—6 слоев лакового покрытия, с 15-мин. промежутками после каждого слоя (сушка последнего слоя 8—12 час. и затем мокрая шлифовка). Внутренние и наружные стенки покрывают первым слоем краски, а после панели окрашивают еще двумя слоями краски, преимущественно, в черный или серый цвет. М. Ваньян

13088. **Защитные краски для наружных и внутренних работ и для нанесения на различные материалы. Николсон** (Protective paints for external and internal purposes and for various materials. Nicholson D. H.), Build. Mater., 1957, 17, № 2, 45—47 (англ.)

Общие сведения о синтетич. смолах как пленкообразователях. М. Ваньян

13089. **Распыление катализатора для грунтовочного состава при окраске реактивных самолетов. Голдинг** (Catalyst spraying applied to painting iet airplanes. Golding D. M.), Industr. Finish. (USA), 1956, 33, № 1, 28—30, 32, 34, 40, 42 (англ.)

Перед окраской реактивных самолетов проводят очень тщательно подготовку металлич. поверхности обычными способами — очисткой, промывкой и фосфатированием, с полной повторной обработкой поверхности в случае обнаружения коррозионных явлений. Для грунтовки применяют реакционноспособную грунтовку (wash-primer), состоящую из поливинилацетата, поливинилбутирата и фосфорной к-ты, разбавляемой спиртом; на 4 ч. смолы добавляют 1 ч. к-ты, служащей катализатором. Новым способом применения такой грунтовки, способствующим продлению ее пригодности, эффективного действия, является смешивание катализатора (H_3PO_4) с р-ром смолы непосредственно при распылении из пистолета-распылителя, т. е. в момент нанесения грунтовки, но до ее соприкосновения с покрываемой поверхностью. После высыхания грунтовки, через 1—20 час. наносят способом распыления слой хромата цинка, 1 ч. которого смешивают с 2,5 ч. лака; общая предельная толщина покрытия после этого составляет 0,005—0,008 *мм*. Через 1,5—20 час. наносят 2 слоя (с интервалом между ними 1,5 часа) отделочных акриловых лаковых покрытий; для верхней части самолета применяют покрытие серого цвета, для нижней части — белого цвета. Время сушки после нанесения второго покрытия 24 часа. Б. Шемякин

13090. **Пленкообразование, свойства и разрушение пленки. Блэкмор** (Film formation, film properties, and film deterioration. Blackmore Paul O.), Offic. Digest, 1956, 28, № 376, 316—339, discuss. 340—346 (англ.)

13091. **О калориметрическом способе измерения действия сиккативов. Моргнер, Зутор** (Über ein kalorimetrisches Verfahren zur Messung der Trockenstoff-Wirkung. Morgner J., Sutor W.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1956, 58, № 12, 1067—1070 (нем.; рез, англ., франц., исп.)

В основе высыхания масел находится образование промежуточных гидроперекисей и экзотермич. расщепление последних до радикалов в присутствии металлич. катализаторов. Гидроперекиси в высыхающих (продутых) маслах дают при каталитич. расщеплении незначительный тепловой эффект, но гидроперекиси терпенов, находящиеся в продутых воздухом терпентинных маслах (живичных скипидарах), напротив, показывают значительный тепловой эффект. Измерение кол-ва тепла при воздействии сиккативов на терпентинные масла позволяет непосредственно оценивать действие сиккативов. Создана шкала для известных металлич. сиккативов, напр. для Co, Mn, Cu, Pb, Fe, Ca и Zn, определяющая кол-во тепла, развивающегося при каталитич. диссоциации гидроперекисей. Б. Шемякин

13092. **Исследование масляных пленок. Боджина З. И., Миронова А. Н.**, Тр. Всес. н.-и. ин-та жиров, 1957, вып. 16, 18—33

Рассматриваются процессы, происходящие при высыхании масел, вопросы старения масляных покрытий, методы исследования непигментированных масляных пленок. Рекомендуется применение метода молекулярного спектрального анализа. Б. Шемякин

13093. **Атмосфероустойчивость покрытий на основе синтетических и масляных олиф. Боджина З. И.**, Тр. Всес. н.-и. ин-та жиров, 1957, вып. 16, 55—67

Высокой атмосфероустойчивостью характеризуются глифталевые и пентолевые олифы на основе полувысыхающих масел и пентафталевые олифы. Перспективными олифами следует считать также пентолевую олифу на основе более непредельной фракции к-т хлопкового масла и натуральную льняную олифу горячей, высокотемпературной варки. Приведена характеристика исследовавшихся олиф и результаты испытания покрытий. Б. Шемякин

13094. **Методы, применяемые при испытании красок. Мур** (Methods used in the performance testing of paint. Moore W. V.), Metal Finish. J., 1957, 3, № 2[illegible], 53—56 (англ.)

Обзор методов испытаний и соответствующей аппаратуры для точной оценки лакокрасочных покрытий в различных условиях их службы и пределы применения этих методов. Б. Шемякин

13095. **Исследование покрытий при помощи электронного микроскопа. Фишер, Хаман** (Elektronenmikroskopische Untersuchungen an Anstrichfilmen. Fischer E., Hamann K.), Farbe und Lack, 1957, 63, № 5, 209—222 (нем.)

Приведены результаты работ по определению целесообразности применения электронного микроскопа при изучении свойств лакокрасочных покрытий. Разработана методика получения и приведен ряд микрофотоснимков поверхности покрытий при увеличении 7000—40000. Изучались связь между строением пленки и ее глянцем, возможность суждения о строении массы пленки по виду ее поверхности, изменение структуры поверхности пленки после ее испытания на погодоустойчивость в естественных условиях и искусств. методами, а также после воздействия на нее

УФ-лучей. Установлено, что метод особенно целесообразен при ускоренных испытаниях покрытий на погодоустойчивость. Н. Гарденин

13096. Набухание красочных пленок в воде. Части IV, V, VI, VII и VIII. Браун (Swelling of paint flims in water. IV, V, VI, VII, VIII. Browne F. L.), Forest. Prod. J., 1955, 5, № 2, 142—146; № 3, 192—200; 1956, 6, № 4, 152—159; № 6, 235—240; № 8, 312—318 (англ.)

IV. Влияние толщины пленки и объема пигмента в краске. Абсорбция воды и объемное набухание пленок, погруженных на 3 дня в дистил. воду, уменьшаются с увеличением толщины пленок. При повторной сушке (после погружения в воду) тонкие пленки сокращаются в объеме больше, чем толстые; сокращение площади пленки не зависит от толщины ее. Потеря в весе пленки, вследствие вымывания растворимых в-в, больше в случае тонких пленок. Поглощение воды и набухание свободных пленок являются минимальным при критич. объеме пигмента в краске.

V. Влияние пигментов. Изучалось влияние 44 различных пигментов на поведение свободных пленок красок, изготовленных на льняном масле при относительном объеме пигмента, равном 0,3. Были исследованы изменение плотности, абсорбция и набухание, сжатие пленок после повторной сушки и потеря в весе после 3-дневного нахождения в дистил. воде; свойства эти изучались также у пленок, подвергнутых искусств. старению. Тип пигмента, входящего в покрытие, является важным фактором, определяющим абсорбцию и набухание пленки в воде: одни пигменты вызывают резкое повышение указанных свойств пленки, другие, наоборот, приводят к более низким значениям абсорбции, чем у непигментированных пленок льняного масла. Объяснить это влияние пигментов смачиванием или поверхностным натяжением на границе пигмент/жидкость не удалось; высказано мнение о наличии связи между влиянием пигмента на абсорбцию O_2 и выделением летучих в-в при высыхании льняного масла. М. Ваньян

VI. Влияние различных масел или масляно-смоляных связующих. Свободные пленки четырех масел, а также лаковых связующих были испытаны после выдержки в искусств. атмосферных условиях в течение 10 и 15 суток. Определяли изменения плотности, водопоглощение, набухание, усадку после просушки, потерю в весе при выдержке в дистил. воде (в течение 3 суток) и при выветривании (действие дуговой лампы в течение 15 дней, с пульверизацией дистил. водой 3 раза в час). При водопоглощении и набухании большие изменения претерпевали пленки на неполимеризованном льняном масле (абсорбция воды 21,8%), меньшие — на фенольных смолах (абсорбция 1,5%), и почти такие же значения получены для пленок на полимеризованном льняном масле и алкидных смолах. Пигментирование сильно изменяло (в большинстве случаев увеличивало) водопоглощение у всех пленок; напр., ZnO, силикат магния и TiO_2 увеличивали водопоглощение пленок на всех связующих, но окись сурьмы и свинцовые белила уменьшали или, по крайней мере, не столь сильно увеличивали, водопоглощение. Б. Шемякин

VII. Латексные связующие. Испытывали красочные пленки (П) на основе трех латексных связующих: акриловой, поливинилацетатной и стирольнобутадиеновой смол с необходимыми пластификаторами (без пигментов и с одним из пигментов — основным карбонатом Pb, TiO_2 (рутил), ZnO, $MgSiO_3$), а также на основе стирольнобутадиеновой смолы с 4,5% метилцеллюлозы и каждым из указанных пигментов. Большинство испытанных П уменьшают плотность и имеют коэф. набухания меньше 100%, что говорит об образовании в них пор. Латексные П быстрее абсорбируют и отдают воду, чем масляные. Абсорбция воды сильно зависит от пигмента, напр. ZnO увеличивает ее.

VIII. Набухание красок на льняном масле в воде и органич. жидкостях. Пленки из льняного масла и на льняном масле с пигментами — основным карбонатом Pb, ZnO, TiO_2 типа рутила, белилами и ZnO, TiO_2 и ZnO после сушки в течение 10 дней и выветривания части П, снимали с подложки и сушили над $CaCl_2$ перед погружением в воду и уайт-спирт — 19 дней, в этанол и бензол — 22 дня, в бутанол и диоксан — 23 дня. Опыты показали, что все П адсорбируют, набухают и теряют растворимые составляющие в испытанных органич. жидкостях так же, как в воде. По способности вызывать набухание (почти одинаковое для всех П, до и после выветривания) жидкости распределяются (за некоторыми исключениями) так: уайт-спирит > этанол > бутанол > бензол > диоксан. Действие воды сильно зависит от состава пленки (от ее гидрофобности): для невыветренных пленок с ZnO и ZnO с TiO_2 вода уступает только диоксану. Коэф. набухания П в испытываемых жидкостях меньше 100% благодаря пористости, вызываемой выщелачиванием. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 72965. Б. Брейтман

13097. Шлифовальные камни. Шаррен (Les roches abrasives. Charrin V.), Peintures, pigments, vernis, 1957, 33, № 1, 53—54 (франц.)

Краткие сведения о применении для очистки и полировки поверхности металла, дерева, кожи, пластиков перед окраской искусственно получаемых абразивов, а также натуральных минералов — пемзы, наждака, кварца, кизельгура, талька. Б. Брейтман

13098. Смоляные эмульсии для покрытия полов. О'Коннор (Resins in emulsion floor finisches. O'Connor Charles), Soap and Chem. Specialties, 1957, 33, № 2, 107, 109, 111, 113, 117 (англ.)

Показано, что дисперсии синтетич. смол можно применять для полной замены шеллака в восковых составах для полов или для замены воска в шеллачных составах. Б. Шемякин

13099. Смывки краски, содержащие хлористый метилен. Марсель (Les decapants modernes au chlorure we méthylène. Marcel d'Hondt), Chim. peintures, 1957, 20, № 1, 23—26 (франц.)

Современные смывки старой краски, не воспламеняющиеся, не летучие, не токсичные и не портящие поверхность под краской, содержат 70—80% хлористого метилена (I), обладающего универсальным разрушающим действием как на пленки из высыхающих масел, так и на пленки из природных и синтетич. смол. Смывки содержат также, помимо I, растворители (не более 20%, а в случае жестких требований к воспламеняемости — не более 10%), обладающие избирательным действием и либо усиливающие действие I (полярные р-рители), либо ослабляющие его (неполярные), воск или парафин для снижения летучести, загущающие и поверхностноактивные в-ва, диспергирующие в-ва. Состав смывок на основе виниловых, смол неопрена, хлорированного каучука, термореактивных смол и пр. (в вес. %): I — 76,5, метанола 6,5, моноэтилового эфира этиленгликоля 4, метилцеллюлозы 2, алкиларид сульфоната Na 5, парафинового воска 3, воды (ускоряет действие I) 3. Б. Б.

13100. Метод переработки и использования промышленных отходов для получения абразивного порошка. Цицилиано Д. Д., Литовченко Д. М., Бровчинский И. В., Тр. Укр. н.-и. ин-та местн. и топливн. пром-сти, 1956, вып. 11, 80—90

Приведены результаты исследований по переработке и использованию хромсодержащих отходов произ-в изатина (I) и ортонитробензойной к-ты (II) для полу-

чения хромовых пигментов и полировальных паст (П), а также использованию отходов торфяной пром-сти — торфяной золы, в качестве абразивного материала. Разработан метод получения пигмента из шлама, остающегося на фильтр-прессе при произ-ве II. Разработаны два варианта получения абразивного порошка для П из шламов, получаемых при обезвреживании маточников произ-в I и II. Разработан метод получения П из торфяной золы. Предложены составы П для металлов и пластмасс, заменяющие П, производимые из чистой окиси хрома. Б. Шемякин

13101. Пистолет-распылитель, комбинированный с ИК-излучателем, для распыления лаков на искусственных смолах воздушной сушки. Кальперс (Eine Infrarotstrahler-Spritzpistole für lufttrocknende Kunstharzlacke. Kalpers H.), Plastverarbeiter, 1957, 8, № 2, 64 (нем.)

Разработан новый тип комбинированного пистолета-распылителя, снабженного ИК-излучателем. Последний, имея кольцеобразную форму, окружает головку распыляющего сопла. Между головкой сопла и излучателем остается такое свободное пространство, что распыляемая струя насыщается теплым воздухом, подсасываемым с обратной стороны излучателя; благодаря этому уменьшается туманообразование и предотвращается оседание на излучающем диске распыляемого в-ва. Последнее при нанесении на поверхность, обогреваемую при помощи ИК-лучей, охлаждается в меньшей степени, чем при способе горячего распыления. Мощность ИК-излучателя 2000 *вт*. Опыты с обычными лаками на искусств. смолах воздушной сушки показали хорошие результаты: достигаются лучшие адгезия и растекаемость, более быстрое высыхание (от пыли и полное), лучший розлив покрывного состава по поверхности, бо́льшие блеск, твердость, долговечность и экономичность покрытий. Новый аппарат имеет широкую область применения вследствие возможности его приспособления к различным условиям работы путем, напр., перестановки соответствующих сопел или изменения силы облучения. Б. Шемякин

13102 К. Краски и лаки (материаловедение, вопросы подготовки и хранения). Кубашевский (Farby i lakiery. Materiałoznawstwo. Przechowyvanie in konserwacja. Kubaszewski Jan, Warszawa, Pol. Wydawn. Gospodarcze, 1954, 95 S., 1 nlb., 4.90 zł.) (польск.)

13103 К. Промышленное производство лаков. Изд. 2-е. Чатфилд (Varnish manufacture and plant. 2nd ed. Chatfield Herbert Walter. London, L. Hill, 1957, XXIV, 443 pp., ill., 45 sh.) (англ.)

13104 К. Фирменный ежегодник по сырью и лакокрасочным производствам. 2-е изд. Чатфилд (Paint trade manual of raw materials and plant. 2nd ed. Comp. Chatfield Herbert Walter. Croydon (Sy.), H. W. Chatfield, 1956, XIX, 282 pp., ill., 24 sh.) (англ.)

13105 К. Химически стойкие замазки арзамит и лаки холодного отверждения. Смирнов В. К., Кацнельсон С. Х. М., Госхимиздат, 1957, 52 стр., илл., 1 р. 40 к.

13106 К. Неорганические пигменты и рентгеновские лучи. Кёниг (Anorganische Pigmente und Röntgenstrahlen. König Roderich. (Sammlung chemisch. und chemisch-techn. Beiträge. N. F., № 54). Stuttgart, Enke, 1956, XI, 132 S., 27—DM) (нем.)

13107 К. Введение в технологию красок.— 3-е изд. (Introduction to paint technology. 3-rd ed. London, Oil and Colour Chem. Assoc. Memorial Hall, 1955, 154 pp., ill., 6 sh. 6 d.) (англ.)

13108 Д. I. О действии сиккативов на поглощение кислорода и пленкообразование у высыхающих масел. II. О помутнении лаков. Мукхерджи (I. Über die Wirkung der Trockenstoffe auf die Sauerstoffaufnahme und die Filmbildung trocknender Öle. II. Über das Blauanlaufen von Lacken. Mukherjea Ram Narayan. Diss., Dokt. Naturwiss. Techn. Hochsch. Stuttgart, 1955, 55 S., ill.) (англ.)

13109 Д. Исследование органических покрытий, содержащих ортофосфорную кислоту. Жирикова Е. М. Автореф. дисс. канд. техн. н., Ленингр. технол. ин-т им. Ленсовета, Л., 1957

13110 П. Органические пигменты. Сикасима Мацу (有機顔料の製造法· 鹿島浩，松浦多賀夫) [旭化成工業株式會社, Асахи касэй когё кабусики кайся] 6589, 15.10.54

Меламин и CH_2O (молярное соотношение 1 : 3) в нескольких объемах воды нагревают при 100° с 1% $AlCl_3$; получают белый аморфный продукт (I), нерастворимый в воде. I с 3% красителя Понсо (пунцовый) и 2% конц. H_2SO_4 нагревают 30—40 мин. в водн. р-ре. Полученный продукт фильтруют, сушат и размалывают в шаровой мельнице. I может быть окрашен так же и такими красителями, как метиленовый голубой или хризофенин. В. Мискинин

13111 П. Теплостойкий желтый пигмент. Фудзии (高火度黄色顔料の製造法. 藤井兼壽, 閔欣剛), 工業技術院長 [Когё гидзюцу интё]. Японск. пат. 523… 21.08.54

Цветообразователь (I) состоит из смеси (1:0,3—5,0 молей) окислов редкоземельных металлов группы Ce (CeO_2 45%, La_2O_3 34,5%, Pr_2O_3 и NbO 20,5%) и WO_3. Фиксатор цвета (II) состоит из смеси 1 : 0,3—4,0 мол. SiO_2 и ZrO_2. I и II (в отношениях 35—75 : 65—25%) смешивают и подвергают тепловой обработке при > 700°. В. Мискинин

13112 П. Палубная краска. Каидзуми (デヴォイント. 小泉武雄) [小泉一, Коидзуми Хадзимэ] Японск. пат. 4642, 26.07.54

Получают масляный лак полимеризацией сложного эфира глицерина и копала с льняным маслом и тунговым маслом, растворяют его, смешивают с пигментом, наполнителем (SiC или Al_2O_3) и металлич. мылом в качестве суспендирующего агента. В. Мискинин

13113 П. Морщинистое покрытие воздушной сушки и метод его получения. Уолди (Air drying wrinkle finish and method of making. Waldie William A.) [New Wrinkle, Inc.]. Канадск. пат. 514605, 12.07.55

Состав для морщинистого покрытия представляет собой полученную на холоду смесь из 3,785—37,85 л, предпочтительнее 3,785—8,516 *л* лака, образующего неморщинистую пленку, 1,892—3,785 *л* сырого тунгового масла, 0—75,7 *л* разбавителя (предпочтительно 2,271—2,838 *л* ксилола, 0,757—0,946 *л* бутанола и 0,189—0,227 *л* 6%-ного р-ра нафтената Mn) и 0—5.53 *кг* красочной пасты. Применяемый лак состоит из продуктов тепловой обработки 45,36 *кг* модифицированной канифолью фенолоформальдегидной смолы, с добавкой 30,28—45,42 *л*, предпочтительнее 37,85 *л* ойтисикового масла, 18,92 *л* ксилола, 37,85 *л* толуола и 0,45—1,36 кг (рекомендуется 0,9 *кг*) отверждающего в-ва в виде свинцового глета или свинцового сурика. Красочная паста состоит из примерно равных весовых кол-в наполнителя и красящего в-ва, с добавлением ойтисикового масла и разбавителя. М. Ваньян

13114 П. Продукты взаимодействия галоидных соединений кремния с жирами и маслами. Ямада Йосиока (麥成油脂の製造法. 山田貞吉，吉岡浩) [工業技術院長, Когё гидзюцу интё]. Японск. пат. 53… 26.08.54

10 г тунгового масла и 2 г $HSiCl_3$ нагревают в запаянной трубке в течение 20 час. при 100°, после чего продукт р-ции промывают водой и фильтруют. В результате получают масло, содержащее группу $—SiCl_3$, которую гидролизуют до $—Si(OH)_3$. Полученный продукт образует на стеклянной пластинке легко высыхающую, прочную и водостойкую пленку. Описаны также продукты присоединения $H(CH_3)SiCl_2$, H_2SiBr_2, $H_2(C_2H_5)SiJ$, $H(CH_3)_2SiCl$ и $HSiCl_3$ к ненасыщ. маслам и продукты их гидролиза. В. Мискинянц

13115 П. **Получение стабильного невысыхающего масла из высыхающего или полувысыхающего масла.** Оката (乾性油又は半乾性油から特に安定な不乾性油の製造法. 岡田春一). Японск. пат. 8033. 7.12.54

Смесь рафинированного рисового масла (кислотное число 2,1) и 4% Ni-Cu-графитового катализатора (его получают нагреванием $NiCO_3$, $CuCO_3$ и графита в соотношении 1 : 1 : 2 при 290° в атмосфере водорода, после чего в эту смесь вводят 0,01% NiS) нагревают в течение 3 час. при 170° в атмосфере CO_2, в результате чего получают продукт, содержащий 38% сопряженных связей в линолевой к-те (рассчитано по спектру поглощения при 2300 А). Подвергая полученный продукт частичной гидрогенизации, получают масло с йодным числом 79,5 при 10°. В. Мискинянц

13116 П. **Улучшение качества высыхающих и полувысыхающих масел.** Аримунэ (半乾性油及び乾性油の乾向上法. 有宗堅之) [工業技術院長, Когё гидзюцу интё]. Японск. пат. 5390, 26.08.54

Смесь (в ч.) 100 соевого масла, 15 NaOH и 100 воды нагревают в течение 1 часа при 250°. Полученный продукт разлагают HCl и получают смесь жирных к-т (I), содержащих 36,7% сопряженных двойных связей. Смесь 10 ч. I и 100 ч. соевого масла с 0,1% абиетата Co нагревают в течение 4 час. при 150°, продувая ее воздухом. Полученное масло образует пленку, высыхающую через 18 мин. при 100°. По водоотталкивающей способности она превосходит пленки из льняного масла. В. Мискинянц

13117 П. **Типографская краска для печатания на тканях.** Исихара (捺染インキの製造法. 石原二郎). Японск. пат. 541, 29.01.55

Краска состоит (в ч.) из термопластичной смолы 300—450, металлич. мыла сульфированного масла 150—300, синего фталоцианинового пигмента 100—180, серы 1,5—2,0, бензола 3000—4000, мочевиноформальдегидной смолы 150—200 и 10%-ного водн. р-ра буры 1500—2000. После печатания краску на ткани подвергают термообработке в течение 2—3 мин. при 130—150°. В. Мискинянц

См. также: Полиэфиры, терминология 12944. Эфиры амилозы 12969. Св-ва различных СК 13126. Защита от коррозии 11699, 11714. Пожароопасность окраски распылением 11801. Лак для сварки 11715. Фосфатирование металлов 11738, 11739. Вискозиметр 11118. Определение мочевины и меламина в смолах 12945. Анализ смеси адипиновой, себациновой и фталевой к-т 11046. Определение темп. плавл. 11124. Влагопроницаемость полимеров 13387. Дерматозы от эпоксидных смол 11796

КАУЧУК НАТУРАЛЬНЫЙ И СИНТЕТИЧЕСКИЙ. РЕЗИНА

Редактор *Д. М. Сандомирский*

13118. **Будущие области применения эластомеров.** Бьоркстен (Future fields for elastomers. Bjorksten Johan), Petrol. Refiner, 1957, 36, № 3, 160—163 (англ.)

Обзорная статья. М. Лурье

13119. **pH-метр в промышленной коагуляции каучука — источник экономии и улучшения качества.** Д'Озак (Le pH-mètre dans la coagulation industrielle du caoutchouc, source d'économies et d'amélioration de la qualité. D'Auzac J.), Rev. gén. caoutchouc, 1957, 34, № 6, 579—582 (франц.)

Коагуляция натурального латекса при постоянном и контролируемом значении pH способствует получению более однородного каучука повышенного качества, позволяет рационализировать процесс коагуляции и сделать его непрерывным. Добавление к-т не по кол-ву, а до определенного pH (обычно 4—4,5), дает возможность более рационально использовать к-ты различного мол. веса и ионной силы. По данным статистич. контроля каучук из латекса с контролируемым pH имеет значительно пониженный коэф. изменчивости модуля, что весьма существенно в произ-ве технически классифицированного каучука. Отмечается также повышенный выход каучука высшего сорта (RSS-1). Ю. Марголина

13120. **Быстрый метод коагуляции кислотой свежего натурального латекса.**— (Une méthode rapide de coagulation acide du latex frais d'hévéa.—), Rev. gén. caoutchouc, 1957, 34, № 6, 583—586 (франц.)

Рациональный метод коагуляции свежего натурального латекса (Л) отличается от обычного тем, что Л подвергают после подкисления интенсивному перемешиванию мешалкой спец. конструкции в виде горизонтальной оси с установленными на ней под разными углами лопастями, вращающейся со скоростью 150 об/мин. Разработана аппаратура, обеспечивающая полунепрерывный процесс коагуляции, способствующая увеличению выхода каучука высшего сорта, однородности качества и облегчающая введение химикатов и наполнителей с целью модификации свойств каучука. Л гомогенизируют в больших емкостях (до 25 000 л), стабилизируют повышенным кол-вом NH_3, что способствует гидролизу с образованием аммонийных мыл и ускоряет желатинирование. Процесс проходит наиболее быстро и полно при 28—35° и pH 4—4,5; энергичное перемешивание Л с самого начала флокуляции значительно сокращает длительность этой стадии и обеспечивает полное желатинирование в течение 8—10 мин. Ю. Марголина

13121. **Некоторые вопросы производства губчатых изделий из латекса.** Сандомирский Д., Зарецкий М., Каучук и резина, 1957, № 3, 32—36

Для организации непрерывного процесса произ-ва латексной губки целесообразно создание спец. синтетич. латексов или латексных маток и разработка конструкции аппаратов непрерывного действия для вспенивания латекса и для вулканизации губки с комбинированным обогревом горячим воздухом и ИК-лучами. Для улучшения качества изделий и уменьшения энергозатрат вулканизовать латексную губку рекомендуется при т-ре < 100°. Ю. Марголина

13122. **О действии ионизирующих излучений на каучуки и резины.** Кузьминский А. С., Никитина Т. С., Цетлин Б. Л., Каучук и резина, 1957, № 6, 12—18

Обзор работ по действию излучений на полимеры: радиационная химия простых органич. соединений и полимеров, радиационная вулканизация и радиационная стойкость резин. При радиационной вулканизации полидиметилсилоксана с канальной и ламповой сажами (50 вес. ч. сажи на 100 вес. ч. полимера) происходит увеличение равновесного модуля и сопротивления разрыву (60 *кГ/см²* при относительном удлинении 360—400%), что делает возможным приме-

нение радиационной вулканизации этого полимера с газовой сажей. Образование С—С-связей полимер — сажа позволяет применять сажи в качестве наполнителей и для полиэтилена. Сопротивление разрыву ненаполненного полиэтилена снижалось при переходе от 25 до 120° в 8 раз, а наполненного (50 вес. ч. канальной сажи) — в 4 раза. Библ. 69 назв. В. Шершнев

13123. **Гамма-излучение и резиновая промышленность. Геман** (Gamma radiation and the rubber industry. Gehman S. D.), Rubber World, 1957, 135, № 2, 213—219 (англ.)

Применение γ-излучения Co^{60} в резиновой технологии. Различные конструкции реакторов. Действие излучения на полимеры и радиационная вулканизация. Проблема комплексного использования реакторов в резиновой пром-сти как источника энергии, радиации для проведения вулканизации и хим. р-ций и изотопов для контроля технологич. процесса. В. Шершнев

13124. **Создание синтетического каучука Гофманом и история синтетических материалов Буна. Де де-Стерио** (Der Erfinder des synthetischen Kautschuks und die Geschichte des Kunststoffes Buna. Dées de Sterio A.), Kunststoffe-Plastics, 1957, 4, № 1, 27—30 (нем.)

13125. **Международный симпозиум по синтетич. каучуку в Лондоне 26—28 марта 1957 г.**— (Internationales Symposium über Synthesekautschuk. London, 26 bis 28 März 1957.—), Kautschuk und Gummi 1957, 10, № 6, WT151 — WT153 (нем.)

13126. **Сравнение свойств современных синтетических каучуков. Фишер** (Compare today's synthetic rubbers. Fisher Harry L.), Petrol. Refiner, 1957, 36, № 3, 148—153 (англ.)

Краткий обзор способов произ-ва, а также основных и спец. свойств СК: бутадиенстирольного, полицисизопрена, неопрена, нитрильного, бутилкаучука, силиконового, полисульфидного, полиуретанов, карбоксилатных и полиакрилатных каучуков, хлорсульфированного полиэтилена и фторэтиленовых полимеров. М. Лурье

13127. **Одновременная отгонка стирола и метанола от синтетического латекса. Ван Несс, Дуайер, Слоббе** (Simultaneous stripping of styrene and methanol from synthetic rubber latex. Van Ness H. C., Dwyer O. E., Slobbe W. W.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 8, 1271—1276 (англ.)

Одновременную отгонку водяным паром незаполимеризовавшегося стирола (I) и метанола (II), добавляющегося к латексу GR-S в качестве антифриза, проводили в аппарате периодич. действия емк. на 1000 *см³* латекса, снабженном приборами и коммуникациями, позволяющими производить замер т-ры, скорости подачи пара, кол-ва отогнанных I и II. Незаполимеризовавшийся бутадиен предварительно удаляется при 40° и 125 *мм* рт. ст. свободным испарением из объема. Следили за процессом по ходу отгонки I, II удаляется значительно быстрее. Учитывая, что I растворен в частицах полимера и скорость испарения мономера будет определяться скоростью его диффузии на поверхность частиц, процесс будет описываться ур-нием: $dn_s = ka(p_s^* - p_s)\,Sdh$, где n_s — скорость перехода I в поток пара (в молях) на высоте h отгонного аппарата, k — коэф. скорости, a — эффективная поверхность выхода I, p_s^* и p_s — равновесное и действительное давление паров I, S — площадь сечения отгонного аппарата. Принимая, что турбулентность одинакова по всей высоте аппарата, $a = k'(V_p + V_s)^{2/3} / V$ (k' — коэф. пропорциональности, V_p и V_s — объемы полимера и I во всем объеме латекса, V — объем латекса), получено ур-ние для подсчета константы скорости $K = kk'$ на основе эксперим. данных: $n_{s_2} = K(V_p + V_s)^{2/3} p_{s_2} / \ln \times [p_s^* / (p_s^* - p_{s_2})]$, где s_2 относится к начальным условиям. Истинное время начала опыта находили экстраполяцией зависимости суммарного расхода пара от времени на ось абсцисс. Кол-во II и I в латексе, для расчета K, находили как разность между отогнанными кол-вами в конце опыта и к отмечаемому моменту времени. K увеличивается с ростом конц-ии I прямо пропорционально скорости подачи пара, коэф. пропорциональности заметно увеличивается с ростом конц-ии I и II. K увеличивается с ростом конц-ии II до некоторого предела, а затем снижается вследствие избыточного вспенивания латекса при высоких конц-иях II и происходящей при этом иммобилизации латекса. Значения K, полученные экстраполяцией к нулевой конц-ии I, одинаковы для всех исходных конц-ий II при одинаковой скорости подачи пара. Большинство опытов проведено при атмосферном давлении, часть при 500 *мм* рт. ст. Уменьшение давления увеличивает K, но этот эффект перекрывается уменьшением величины $(p_s^* - p_s)$, что обусловливает в результате пониженную скорость отгонки. Конц. II в уходящем паре близка к равновесному значению. Абс. значения K — характерны только для одного отгонного аппарата, относительные же значения K могут быть полезны для проектирования других, в том числе заводских установок. В. Кулезнев

13128. **Бутилкаучук. Эрнст, Арундейл** (Take a look at butyl rubber. Ernst John L., Arundale E.), Petrol. Refiner, 1957, 36, № 3, 154—159 (англ.)

Популярная статья. В. Ш

13129. **Пути синтеза каучуков специального назначения. Апухтина Н. П.,** Хим. наука и пром-сть, 1957, 2, № 3, 323—330

Обзор работ по синтезу и свойствам морозостойких, бензомасломорозостойких, термостойких, термомасломорозостойких и износоустойчивых каучуков. Библ. 91 назв. В. Шершнев

13130. **Привитые сополимеры на основе натурального каучука. Аллен** (Graft copolymers from natural rubber. Allen P. W.), Rubber and Plast. Age, 1957, 38, № 6, 502—503 (англ.)

Краткий обзор способов прививки мономеров к молекуле НК в латексе и свойств получаемых продуктов. Библ. 12 назв. В. Кулезнев

13131. **Сополимеры бутадиена и 2-метил-5-винилпиридина как каучуки общего назначения. Рейлсбак, Байард** (Butadiene-2-methyl-5-vinylpyridine rubbers for general purpose use. Railsback H. E., Biard C. C.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 6, 1043—1050 (англ.)

Испытывали протекторные и каркасные смеси из сополимеров бутадиена (I) и 2-метил-5-винилпиридина (II), полученных при различном отношении I : II (90 : 10; 85 : 15; 80 : 20; 75 : 25; 70 : 30 и 60 : 40). Наилучшим комплексом свойств обладают резины из сополимеров состава 85 : 15 (филпрен VP-15) (III) и 70 : 25 (филпрен VP-25) (IV). Резины из III или IV обладают повышенной прочностью, меньшими гистерезисными потерями и большей морозостойкостью, чем резины из бутадиенстирольного каучука (филпрен 1500) (V). При добавке 12,5; 25; 37,5 и 50 ч. минер. масла на 100 ч. каучука резины из IV равноценны резинам из масляного V, содержащего эквивалентные кол-ва масла, по пластичности по Муни, сопротивлению разрыву, твердости по Шору и сопротивлению многократному изгибу и превосходят их по модулям, относительному удлинению и сопротивлению озонному растрескиванию. Резины из III или IV обладают склонностью к скорчингу, что нельзя устранить уменьшением дозировок S. Поэтому в качестве вулканизующего агента применяют 4,4-дитиодиморфолин

(сульфазан R) в комбинации с небольшим кол-вом S и ускорителем N-оксиэтилен-2-бензотиазолсульфенамидом (VI). Повышение дозировок 4,4-дитиодиморфолина при постоянном кол-ве S уменьшает скорчинг. С повышением дозировок VI модули, твердость и относительное удлинение увеличиваются, теплообразование уменьшается. Оптимальная дозировка VI — 0,75—1,0 ч. Резины из IV обладают более низкой пластичностью по Муни и большими скоростями шприцевания, повышенным сопротивлением разрыву, относительным удлинением, сопротивлением многократным деформациям, но меньшей морозостойкостью, чем резины из III. Протекторные резины из IV, наполненные печными сажами HAF, ISAF или SAF, обладают более высокими модулями, меньшим теплообразованием, повышенной твердостью и сопротивлением истиранию по сравнению с резинами из V. Каркасные резины из III или IV имеют повышенные модули, меньшие гистерезисные потери, но меньшее сопротивление разрыву, чем резины из V. У резин из IV, наполненных белой сажей, сопротивление разрыву и истиранию выше, а гистерезисные потери меньше, чем у резин из V. И. Туторский

13132. **Каучукоподобные полимеры сложных эфиров. Гаджен** (A useful polyester rubber. Gudgeon H.), Brit. Chem. Engng, 1957, **2**, № 7, 383—384 (англ.)

Обзор получения и свойств вулколлана N. М. Лурье

13133. **Мягчители. Барбера, Буснелли** (Sostanze ammorbidenti. Barbera Aldo, Busnelli Armando), Laniera, 1956, **70**, № 8, 741—745, 747—748 (итал.)

Обзор свойств мягчителей. Ф. Неволин

13134. **Зависимость свойств масляных каучуков от вязкостно-весовых констант и вязкости масел. Суили, Феррис, Петеркин, Курц** (Viscosity-gravity constant and viscosity of rubber processing oils in relation to properties of oil-extended rubber. Sweely J. S., Ferris S. W., Peterkin M. E., Kurtz S. S., Jr), Rev. gén. caoutchouc, 1957, **34**, № 2, 170—179 (англ.), 137—147 (франц.), 181, 183, 185 (рез. нем., исп., итал.)

Критический обзор работ по классификации масел (М) для масляных каучуков и установлению свойств наполненного М бутадиенстирольного полимера, зависящих от вязкостно-весовых констант (ВВК) (Hill J. B., Coats H. B., Ind. Engng Chem., 1928, **20**, 641). Приведена номограмма для расчета ВВК М по вязкости и уд. весу, график зависимости летучести от мол. веса, номограмма и таблица для определения группы М по их ВВК и вязкости и др. Применение М в пределах ВВК 0,850—0,950 и вязкости при 99° 12—24 *сст* обеспечивает легкость в обработке и совместимость М и полимера, малую летучесть, хорошие низкотемпературные свойства и небольшую деструкцию при старении вулканизатов. Библ. 30 назв. В. Кулезнев

13135. **Рецептура прозрачной резины. Часть I. Резина из натурального каучука. Часть II. Резина из бутадиенстирольного и нитрильного каучуков, бутилкаучука и неопрена. Вулф** (The compounding of transparent rubber. Part 1. Natural rubber. Part II — Styrene-butadiene, nitrile, butyl and neoprene rubbers. Wolf Ralph F.), Rubber Age, 1957, **80**, № 5, 823—833; № 6, 1007—1018 (англ.)

Изготовление прозрачной и прочной резины возможно при применении наполнителей с коэф. преломления, близким к каучуку. Наилучшие результаты дает введение в смеси из НК или СК высокодисперсной SiO_2 — хайсила 233 (I). Сопротивление разрыву резин из НК с I достигает 290 *кГ/см²*. Прозрачность резины зависит также от типа каучука и характера других ингредиентов. Обычные дозировки S не позволяют получать достаточно прозрачные резины из НК; вполне удовлетворительные результаты получаются лишь при снижении дозировки S до 1 вес. ч. и введении 1 вес. ч. 4,4′-дитиодиморфолина (сульфазан R). Наиболее удовлетворительной ускорительной группой для резин из НК является комбинация сантокюра (1 вес. ч.), метилцимата (0,25 вес. ч.) и гексаметилентетрамина (1 вес. ч.). Лучший антиоксидант — «антиоксидант 2246». Необходимо применение высокодисперсной ZnO ($\leqslant$ 1 вес. ч.) и жирных к-т, пальмового или хлопкового масла. Красители вводят в кол-ве 0,02—0,05 вес. ч. на 100 вес. ч. каучука. Смешение и проведение всех других технологич. операций при возможно низких т-рах и перевальцовывание смесей перед вулканизацией после охлаждения или хранения в течение 5 суток улучшает прозрачность вулканизатов из НК. Прозрачность резины из бутадиенстирольного каучука (II) зависит от типа полимера. Наиболее прозрачны масляные каучуки и, в особенности, «плайофлекс 1178». Прозрачность резин из этого каучука возрастает с увеличением содержания I до 50 объемн. ч. (97,5 вес. ч.), при этом они более прозрачны, чем вулканизаты из НК. Сопротивление разрыву прозрачных резин из «плайофлекса 1778» несколько ниже, чем из других II, и при содержании I, равном 39 вес. ч., не превышает 148 *кГ/см²*. Смеси из II могут вулканизоваться S. Наилучшей ускорительной группой является комбинация меркаптобензотиазола или ускорителя «зенит» того же класса, дифенилгуанидина, гексаметилентетрамина и диэтиленгликоля. Сопротивление разрыву прозрачной резины из II может достигать 210 *кГ/см²*. Резины, обладающие вполне удовлетворительной прозрачностью, получают при введении I в различные нитрильные каучуки. Наилучшие результаты дает введение I в «хайкар 1432» и применение тетраметилтиурамдисульфида в качестве вулканизующего агента (сопротивление разрыву такой резины равно 254 *кГ/см²*). Резины из бутилкаучука обладают меньшей прозрачностью и прочностью, чем из других каучуков. Резины из неопрена не дают необходимой прозрачности. Ю. Дубинкер

13136. **Получение и свойства полисульфидов тяжелых металлов. Кребс, Фасбендер, Йёргенс** (Darstellung und Eigenschaften von Schwermetallpolysulfiden. Krebs Heinz, Fassbender Herbert, Jörgens Franz), Chem. Ber., 1957, **90**, № 3, 425—437 (нем.)

С целью изучения механизма действия ускорителей вулканизации исследована р-ция тиофенолятов Pb (I) Sn, Zn, Cd, Hg, Cu, As, Sb и Bi с S в присутствии аминов. При р-ции образуются аморфные меркаптидполисульфиды, частично содержащие C_6H_5SH. Р-ция протекает через промежуточный разрыв колец S_8. Ускоряющее действие связано с промежуточным образованием бетаиноподобных аминополисульфидов, содержащих на концах реакционноспособные группы $\overset{+}{R_3N} \to S{-}S...\overset{-}{S}$. Введение алкильных групп в ядро I не препятствует р-ции с S, а введение 5 атомов Cl делает I не реакционноспособным по отношению к S. Pb-соль ксантогеновой к-ты или меркаптобензотиазола (II) в этих условиях не реагирует с S. Pb-соль II в смеси C_5H_5N и $(C_2H_5)_3N$ (1 : 3) реагирует с S, причем без выделения полисульфида образуется PbS. С. Иоффе

13137. **Сопротивление эластомеров действию агрессивных агентов. Пинацци** (Résistance des elastomères aux actions agressives. Pinazzi Christian P.), J. Soc. ingrs automob., 1957, **30**, № 6, 287—294 (франц.; рез. нем., англ., исп., итал.)

Обзорная статья по способам защиты различных СК от действия O_2, O_3, т-ры, света, Cu. Ю. Марголина

13138. Роль сажи в окислении вулканизатов бутадиенстирольного каучука. Шелтон, Викэм (Carbon black in the oxidation of butadiene-styrene vulcanizates. Shelton J. Reid, Wickham William T. Jr), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 8, 1277—1282 (англ.)

Измеряли кол-во O_2, поглощенного 1 *г* GR-S-1000 в вулканизатах с различным содержанием сажи (С), ингибированных (окисление при 100°) или не содержащих ингибитора (окисление при 70°). Применялись С; фарнекс, стейнекс М, стейнекс В, с уд. поверхностями: 22, 40, 45 *м²/г*, определенными по абсорбции N_2, и 29, 46, 63 *м²/г* — по электронно-микроскопич. исследованиям. Все С ускоряют поглощение O_2 даже в кол-ве 5—10 ч. на 100 ч. каучука. Скорость окисления при больших дозировках С прямо пропорциональна поверхности С, при малых дозировках прямая пропорциональность нарушается. С ускоряет окисление вулканизатов и после тщательной экстракции противостарителя, что указывает на ее самостоятельное каталитич. действие. Были приготовлены три типа латексов: I — «горячей» полимеризации, II — «холодной» полимеризации без Fe, III — «холодной» полимеризации с Fe; все латексы без противостарителя. С ускоряет окисление вулканизатов: I при всех дозировках, II при дозировках 30—60 ч.; замедляет окисление вулканизатов: III при всех дозировках, II при дозировках 5—10 ч. В вулканизатах III увеличение ингибирующего действия С продолжается лишь до дозировки 10 ч., при дальнейшем увеличении содержания С ингибирующее действие не меняется. Ускоряющее действие на окисление как С, так и Fe резко снижается при совместном их присутствии. Предполагают, что С может: а) ускорять окисление каучука вследствие каталитич. действия поверхности (ускорение разложения перекисей, адсорбция антиоксиданта, повышение растворимости O_2); б) замедлять окисление, действуя как акцептор радикалов, переводя перекиси в стабильные продукты, дезактивируя поливалентные металлы. Соотношение обоих видов действия определяет суммарное влияние С на окисление каучука.

В. Кулезнев

13139. Маслонаполненные бутадиенстирольные полимеры. Влияние различных антиоксидантов на деструкцию полимера. Тафт, Дьюк, Прем (Oil-masterbatched butadiene-styrene polymers. Influence of various antioxidants on polymer breakdown. Taft W. K., Duke June, Prem Dorothy), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, 8, 1293—1296 (англ.)

Образцы латекса, содержащие один из следующих антиоксидантов (1% на каучук), делили на четыре части и в три из них добавляли масло: циркозоль 2НХ (нафтеновое), сандекс-53 (содержащее ароматику) или датрекс-20 (с большим содержанием ароматики). Антиоксиданты, выцветающие: фенил-β-нафтиламин (I) и продукт р-ции ацетона с дифениламином (II); невыцветающие; β-конидендрол (фенольный тип) (III), сталайт (смешанные алкилированные дифениламины) (IV), полигард (тринонилфенилфосфит) (V), уингстэй S (смешанные алкилированные фенолы) (VI), сантовар (2,5-ди-*трет*-бутилгидрохинон) (VII), 2446 (2,2′-метилен-*бис*-(4-метил-6-*трет*-бутилфенол) (VIII). Проводили старение при 60° и определяли содержание геля, ацетоновый экстракт и измеряли вязкость разб. р-ров. Рассчитаны константы для ур-ния, описывающего деструкцию (см. РЖХим, 1957, 28525). Все образцы, содержащие III, имеют самый длинный индукционный период и наименьшую скорость деструкции. VIII — предотвращает гелеобразование полимеров с низкоароматич. маслами и замедляет скорость деструкции в присутствии высокоароматич. масел. Присутствие I повышает сопротивление старению вулканизатов при 149°, III при этом не активен. I предотвращает гелеобразование при старении; II — в присутствии высокоароматич. масел и несколько меньше, чем I предотвращает деструкцию. VI и VII мало эффективны против гелеобразования, IV и V в этом отношении так же активны, как II. V обеспечивает больший индукционный период, чем VI, хотя конечная степень деструкции в конце периода старения одинакова. В присутствии высокоароматич. масла кол-во геля меньше, а степень деструкции больше.

В. Кулезнев

13140. β-Калибромеры в резиновой промышленности. Питерс (Beta-gauges in the rubber industry. Peters F. M.), Rubber and Plast. Age, 1957, 38, № 6, 537 (англ.)

Устройство для определения и регулировки толщины ткани, покрываемой резиновой смесью или поливинилхлоридом, веса резины или пластика основано на учете кол-ва прошедших или отраженных β-лучей. Из источника излучения (обычно применяют Tl^{204} или Sr^{90}) электроны проходят через слой материала, идущего с каландра, отражаются от вала каландра, вновь проходя через материал в ионизационную камеру. Возможно измерение веса материала еще до наложения его на ткань.

В. Шершнев

13141. Универсальный синтетический клей G-100. Мияси (合成接着剤ボンド G 100. 宮司三年), 日本ゴム協會誌, Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind. Japan, 1957, 30, № 2, 140—141 (японск.)

Универсальный синтетич. клей G-100, приготовленный на основе СК, имеет уд. в. 0,93, содержание летучих 70—71%. Он обладает хорошей водо-, масло- и химстойкостью. Описана методика нанесения и склеивания при помощи этого клея поливинилхлорида, различных металлов, полиэтилена, силиконового каучука, политетрафторэтилена и др.

В. Иоффе

13142. О прочности пневматических шин. Хофферберт (Zur Festigkeit des Luftreifens. Hofferberth W.), Kautschuk und Gummi, 1956, 9, № 9, WT 225 — WT 231 (нем.)

Расчет напряжений (с помощью мембранной теории), возникающих в тонкостенной шине при всестороннем симметричном нагружении (от внутреннего давления), не учитывает добавочных сдвиговых деформаций, однако в реальном случае изменение кривизны шины при деформации сопровождается действием сдвиговых напряжений. В работе, учитывая добавочные сдвиги, дается расчет отклонения вынужденно-равновесной формы покрышки, определяемой медианной кривой (профиль покрышки по средней линии каркаса), в зависимости от различных конструктивных факторов — угла закроя нитей и пр. Напряжения мембранного типа и добавочные напряжения от сдвигов рассматриваются в связи с конструктивными элементами стенки шины. Рассматривается также величина запаса прочности стенок шины на случай разрыва или появления остаточных деформаций. Дается обзор расчета напряжений в общем случае нагруженных шин.

М. Хромов

13143. Опыт применения резиновых уплотнений в соединениях газопроводов.— (Expérience acquise en ce qui concerne l'emploi de joints en caotchouc pour les canalisations de gaz.—), Monatsbull. Schweiz. Verein Gas. und Wasserfachmännern, 1956, 36, № 1, 11—19 (франц.)

Доклад № JGU/3-55, представленный австрийским объединением газо- и водоснабжения на 6 Международном конгрессе газовой промышленности в Нью-Йорке. Описаны конструкции соединительных узлов, в которых герметизация достигается установкой резинового уплотнения. Все виды соединений подразделяются на раструбные и муфтовые соединения. В ра-

струбных соединениях уплотнение обеспечивается установкой одного резинового кольца. Для муфтовых соединений обязательна установка двух колец. Все описанные типы соединений обладают угловой подвижностью в 3—5°. Описаны также конструкции уплотнительных узлов для асбоцементных труб, применявшихся при прокладке газопроводов в Италии и Бельгии. Р. Торнер

13144. **Релаксация напряжения в неметаллических прокладочных материалах. Лем, Рейнар** (Stress relaxation of nonmetallic gasket materials. Lem David R., Reynar John M.), ASTM Bull., 1955, № 207, 81—86 (англ.)

Описаны приспособление, методика и результаты испытания прокладочных материалов на релаксацию напряжения. Прокладку в виде кольца сжимают между двумя фланцами с помощью ручного механич. пресса. Силу сжатия фиксируют гидравлич. манометром, а изменение толщины испытываемой прокладки микрометром. Прокладку можно сжимать или до заданной нагрузки или до заданной деформации. Измерение начального напряжения производят через 10 сек. после приложения нагрузки. Испытания можно проводить при различных т-рах. Прокладки сравнивали по величине относительной релаксации, выраженной в процентах (отношение напряжения в некоторый момент времени к напряжению после приложения нагрузки через 10 сек.) Представлены и рассмотрены кривые релаксации 14 различных материалов (резина, асбест, бумага, пробка, фибра и пр.). М. Хромов

13145. **Обсуждение работ по релаксации напряжения в резине и прокладочных материалах.**— (Discussion of papers on stress relaxation of vulcanized rubber and gasket materials.—), ASTM Bull., 1956, № 211, 32—33 (англ.)

Замечания Торна к статьям РЖХим, 1957, 58895 и предыдущему реф. Отмечается важность испытания прокладок на релаксацию напряжения. Указываются недостатки применяемых методов. Кратко описывается видоизмененная конструкция электрич. прибора (РЖХим, 1957, 58895) и приводятся некоторые данные по испытанию прокладок. Отмечается несоответствие между условиями испытания в применяемых методах и работой материала при эксплуатации: не учитывается теплое расширение, повторные циклы сжатия, деформация прибора. М. Хромов

13146. **Изучение истирания на усовершенствованной машине Денлоп-Лэмбурн. Фиман** (Abriebstudien mit einer modifizierten Dunlop-Lambourn — Maschine. Viehmann W.), Kautschuk und Gummi, 1957, 10, № 5, WT115—WT122 (нем.)

Изучали зависимость истирания (И) резин от различных факторов. При прокатывании резинового кольца по абразивному кругу передача мощности вначале происходит без скольжения (С), затем с увеличением передаваемой мощности появляется С, которое возрастает линейно. В зависимости И от С следует различать две области; в первой (область Эберта — Вайднера) (Э-В) И возрастает пропорционально С до некоторого критич. значения С $S_{кр}$, во второй (область Шалламаха) (Ш) И растет быстрее С и характеризуется появлением на резине «складок И», расстояние между которыми растет линейно со С. В области Э-В уд. энергия И $W_{уд}$ не зависит от С, а в области Ш она уменьшается. Вулканизат характеризуется тремя показателями: $W_{уд}$, $S_{кр}$ и крутизной шалламаховской прямой $\mathrm{tg}\,\alpha$. Получена и обсуждена зависимость этих величин от т-ры, давления на образец, вида абразивной поверхности, предварительного растяжения и скорости качения образца. $S_{кр}$ уменьшается с увеличением нагрузки на образец, а наклон кривых И-С возрастает линейно с нагрузкой. $W_{уд}$ практич. не зависит от нагрузки и скорости качения. $S_{кр}$ и $W_{уд}$ уменьшаются при увеличении предварительного растяжения резинового образца, $\mathrm{tg}\,\alpha$ при этом практич. не меняется. Относительное И резин не зависит от материала истирающей поверхности только в области Э-В. $W_{уд}$ с увеличением размера зерен уменьшается, при изменении т-ры от 0 до 40° проходит через максимум. Ниже 15° $W_{уд}$ у НК выше, чем у GR-S, а выше этой т-ры $W_{уд}$ у НК ниже, чем у GR-S. Метод испытания Денлопа-Лэмбурна согласуется с практикой, однако полной корреляции нет вследствие сложности дорожных условий износа. Дано представление о механизме процесса И, согласно которым $W_{уд}$ зависит от разрывной энергии, как меры поверхностной энергии, от абс. гистерезиса, как меры поглощения энергии. Рассмотрение механизма И позволяет считать, что $S_{кр}$ обратно пропорционально коэф. трения и поверхностному давлению и прямо пропорционально динамич. модулю и разрывному удлинению. $\mathrm{tg}\,\alpha$ обратно пропорционален динамич. модулю и прямо пропорционален коэф. трения. Высказываются суждения о сущности И, как молекулярно-кинетич. процессе. М. Хромов

13147. **Истирание и скольжение. Замечание. Эберт. Ответ на замечание Эберта. Фиман** (Abrieb und Schlupf. Eine Stellungnahme. Ebert G.— Erwiderung von Viehmann), Kautschuk und Gummi, 1957, 10, № 5, WT 122 — WT 125 (нем.)

Эберт считает, что соотношение Фимана (см. предыдущий реф.) о пропорциональной связи истирания (И) и энергии И со скольжением (С) не является точным. Более точным является соотношение, где энергия И и И находятся в квадратичной зависимости от С. Обсуждается также связь между лабор. испытаниями на И и износом шин в эксплуатации. В ответе Фиман показывает, что его соотношение о пропорциональной связи И и энергии И со С является физически правильным и хорошо согласуется с экспериментом в области С от 2% до критич. $S_{кр}$. Отклонения от этой зависимости при $S < 2\%$ не существенны и при имеющейся точности эксперимента не улавливаются. М. Хромов

13148. **Усовершенствованный способ приготовления срезов при электронномикроскопическом исследовании сажевых резин. Шаппюи, Робли** (Improved sectioning technique for electron microscopy of carbon black stocks. Chappuis M. M., Rubblee L. S.), Rubber World, 1957, 136, № 3, 391—392, 436 (англ.)

Усовершенствование конструкции держателя образца (см. РЖХим, 1957, 35818), позволяющее получать срезы толщиной 0,025 μ. В. Шершнев

13149 К. **Официальный ежегодник Национального синдиката каучука, пластмасс и смежных отраслей промышленности. Дарру** (Annuaire officiel du Syndicat national du caoutchouc des plastiques et des industries qui s'y rattachent. 1957. 5 éd. Darroux Jean) éd., Paris, 1957, 537 p., ill.) (франц.)

13150 К. **Международный сборник по каучуку, пластмассам и смежным областям** (Recueil international du caoutchouc diffusé par l'Institut français du caoutchouc (Paris)-le Natural rubber development board (Londres) et la Rubber stichting (Delft). Des matières plastiques et des activités connexes. 8e éd. Paris, Annuaires internat. Rousset, 1956—1957, 874 p.) (франц.)

13151 К. **Латекс: натуральный и синтетический. Кук** (Latex: natural and synthetic. Cook Philip

G. New York, Reinhold; London, Chapman & Hall, 1956, 238 pp., ill., 28 sh.) (англ.)

13152 К. **Химикалии для резины.** **Ван-Алфен** (Rubber chemicals. Van Alphen J. et al Princeton, N. J., Van Nostrand, 1956, 174 pp., 5 doll.) (англ.)

13153 К. **Оборудование для обработки резиновых смесей и пластических масс. Каталог-справочник.** Сост.: **Корецкий И. М., Ефремова П. И.** М., Машгиз, 1957, 106 стр., илл., 12 р. 50 к.

13154 К. **Каландры для резинового производства.** **Уилшоу** (Calenders for rubber processing. Willsham Harry. London, Lakeman, 1956, v, 61 pp., ill., 25 sh.) (англ.)

13155 К. **Резина в машиностроении.** Ред. **Мак-Ферсон, Клемин** (Engineering uses of rubber. Eds. McPherson A. T., Klemin Alexander. New York, Reinhold, 1956, 490 pp., ill., 12.50 doll.) (англ.)

13156 К. **Химические методы анализа резины.** **Щербачева М. А.** М., Госхимиздат, 1957, 123 стр., илл., 3 р. 90 к.

13157 Д. **Исследование влияния строения бутадиеновых полимеров на кинетику вулканизации и структуру вулканизатов.** **Самсонова Н. Г.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Моск. ин-т тонкой хим. технол., М., 1957

13158 П. **Способ приготовления дорожных покрытий, содержащих каучукоподобное связующее.** **Сентре** (Liant caoutchouteux, procédé de fabrication de matériaux de revêtement en comportant application et produits en résultant. Ceintrey Marcel) [Soc. Chimique et Routière de la Gironde]. Франц. пат. 1115058, 19.04.56

Введение каучука в состав связующей массы для дорожных покрытий осуществляют путем смешения 3—15 вес.% стабилизованного натурального или синтетич. латекса, содержащего 60% каучука, с 97—85% битума или гудрона, разбавленного 30—40 вес.% керосина или гудронного масла, считая на битум или гудрон; вязкость массы до введения латекса составляет 10^2—10^3 *сст.* Гравий или песок, нагретые до 80—120°, обрабатывают в смесителе сначала с 2,5—5% массы, содержащей каучук при т-ре $< 100°$, потом с 5—25% вязкого битума или гудрона при т-ре их размягчения (до 130°). Обе стадии проводят в одном и том же смесителе. Ю. Марголина

13159 П. **Разрушение остатков катализатора** (Procédé de destruction de résidus de catalyseurs.) [Standard Oil Development Co.]. Франц. пат. 1104314, 18.11.53 [Peintures, pigments, vernis, 1956, 32, № 4, 338 (франц.)]

Катализатор полимеризации сопряженных диенов (щел. металл, напр. Na) разрушают смесью, содержащей $\geqslant 1$ моля лед. CH_3COOH и $\leqslant 3$ молей воды на 1 моль катализатора. Общее кол-во в-в, реагирующих с Na составляет $\geqslant 2$ молей. Ю. Васильев

13160 П. **Растворимые эластомеры на основе 2,3-дихлор-1,3-бутадиена.** **Рейнолдс** (Soluble elastomers derived from 2,3-dichloro-1,3-butadiene. Reynolds Richard J.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2752329, 26.06.56

2,3-дихлор-1,3-бутадиен полимеризуют обычным способом в р-ре или эмульсии (в последнем случае полимер выделяют, промывают и сушат) и полученный нерастворимый продукт (дающий на рентгенограмме кристаллич. кольца) обрабатывают при 60—120° 5—100 мол.% от веса полимера алифатич. меркаптаном с 2—20 атомами С в среде ароматич. или хлорированных углеводородов. Меркаптан должен содержать сульфгидрильную группу, связанную с группой CH или CH_2, и может быть первичным или вторичным. В качестве катализатора р-ции применяют в-ва, дающие свободные радикалы (азосоединения или перекиси) в кол-ве 1—10% к весу полимера. Получают растворимый, каучукоподобный продукт, содержащий связанный меркаптан и не обнаруживающий кристаллич. рентгенограммы. Отмытый от непрореагировавшего меркаптана и высушенный полимер легко сшивается с обычными ингредиентами. В. Кулезнев

13161 П. **Полимеризация олефинов с SbF_5 в качестве катализатора.** **Смит, Томас** (Olefin polymerization with SbF_5 catalyst. Smith Winthrope C., Thomas Robert M.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2734047, 7.02.56

Твердый, пластичный, углеводородный смешанный полимер, способный к вулканизации, получают из смеси олефина с 3—8 атомами С и моно- или диолефина с сопряженными связями, имеющего 4—6 атомов С в молекуле (напр., из смеси 95—99% изобутилена и 1—5% изопрена, или из смеси 40—90% изобутилена и 10—60% стирола), в присутствии инертного, не дающего комплекса р-рителя и 0,1—5% SbF_5 в качестве катализатора. Инертным р-рителем служат галоидзамещ. алканы, имеющие 1—3 атома С и от 1 атома Cl или F до замещения галоидами половины имеющихся атомов Н (напр., CH_2Cl, CH_3CHF_2). Р-цию проводят при т-рах от 0 до —165°. **Пример.** 1050 *г* CH_3Cl и 350 *г* изобутилена загружают в латунный реактор, охлаждают жидким этиленом до —102°, вводят в течение 43 мин. около 800 *мл* р-ра катализатора, состоящего из 0,2 *г* SbF_5 в 100 *мл* CH_3Cl. Р-цию останавливают спиртом для уничтожения остатков катализатора, испаряют р-ритель и промывают полимер водой. После сушки получают 235 *г* сухого эластичного полимера (конверсия 72,5%, выход по катализатору 158 *г* полимера на 1 *г* SbF_5). Характеристич. вязкость полимера составляет 1,02 и мол. вес (по вязкости) 32 000. Применение $SbCl_5$ как катализатора не дает результата. Ю. Васильев

13162 П. **Получение сополимеров изобутилена.** **Грин** (Process of recovering an isobutylene copolymer. Green Arthur D.) [Standard Oil Development Co.]. Канадск. пат. 512563, 3.05.55

Высокомолекулярный (мол. в. $\sim 25\,000$) термопластичный сополимер олефина с 3—5 атомами С и моноолефина, имеющего ароматич. ядро (напр., сополимер 30—60 вес.% изобутилена и 40—70 вес.% стирола), а также тройные сополимеры двух предыдущих компонентов с меньшим кол-вом полиена с 4—10 атомами С, получают полимеризацией мономеров в р-ре в 2—5-кратном кол-ве инертного летучего, не смешивающегося с водой р-рителя (парафинового углеводорода с 3—4 атомами С, галоидалкила с 1—2 атомами С, напр., в среде CH_3Cl в кол-ве 75% от веса полимера) в присутствии катализатора Фриделя-Крафтса. Полимеризацию проводят при т-ре $< -50°$ (около —73°), реакционную смесь затем энергично перемешивают с водой под давл. 7—35 ат (или 17,5 *ати*), достаточным для поддержания смеси в жидком состоянии, и нагревают до 38—93° (напр. до 66°), получая 3-компонентную 2-фазную дисперсию полимер-растворитель-вода. Далее дисперсию выпускают в расширительный сосуд ниже уровня находящейся в нем воды, одновременно сбрасывая давление до $\sim 0{,}35$ *ати;* р-ритель и небольшое кол-во неиспользованных мономеров при этом испаряются. Оставшуюся дисперсию, содержащую 1—5 вес.% сополимера, в виде твердых частиц размером от 13 *мм* до проходящих через сито № 100, сильно перемешивают в течение испарения, удаляют дисперсию из аппарата и отфильтровывают полимер от воды. Ю. Васильев

13163 П. Полимеризованное масло для изготовления фактиса. Кояма Рёсей (膠化油脂原料用重合油製造法. 小山亮濟). Японск. пат. 637, 4.02.54

2 *кг* рисового масла с кислотным числом (КЧ) 78 нагревают 30 мин. при 150° в атмосфере CO_2. Полученный продукт с КЧ 23 нагревают 1 час при 220°; при этом КЧ снижается до 2,5. Продукт нагревают под вакуумом при 200° и получают 1,18 *кг* масла с КЧ 0,2, пригодного для изготовления фактиса. Э. Т.

13164 П. Частично дехлорированный гексахлорциклопентадиен. Ладд (Partially dechlorinated hexachlorocyclopentadiene. Ladd Elbert C.) [United States Rubber Co.]. Пат. США 2732409, 24.01.56

Ди-(декахлор)-циклопентадиен является вулканизующим агентом для каучуков, вулканизующихся S, и применяется в тех же дозировках, что и гексахлорциклопентадиен (РЖХим, 1957, 104432). Пример. 272 *г* гексахлорциклопентадиена в 300 *г* толуола нагревают до кипения, в смесь вводят 63 *г* порошка Cu и смесь 1 час кипятят с обратным холодильником. После охлаждения, фильтрования и перегонки с водяным паром остается коричневая смола (160 *г*), содержащая 71,6% Cl. Содержание Cl после очистки 74,58%; 74,85%, мол. в. 437,421 (рассчитано для $C_{10}Cl_{10}$ соответственно 74,72%, 474). И. Туторский

13165 П. Мочевина, замещенная у азота, в качестве предохранителя от озонного растрескивания каучуков вулканизуемых серой. Бивер, Стоффел (N-hydrocarbon-substituted ureas as antiexposure cracking agents for sulfur vulcanizable rubbers. Beaver David J., Stoffel Paul J.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2766219, 9.10.56

В качестве в-ва, предохраняющего резиновые изделия, работающие под статич. или динамич. нагрузкой, от озонного растрескивания, применяют в-во с общей ф-лой $R(R')N-CX-NHR''$, где R и R′ — алициклич. группы, а R″ — углеводородный радикал; X — S или O, в частности $RNHCON(C_6H_{11})_2$. Особенно активны: 1,1-дициклогексил-3-фенилмочевина, 1,1-ди-(метилциклогексил)-3-фенилмочевина, 1,1-дициклогексил-3-(1-нафтил)-мочевина, 1,1-дициклогексил-3-(2-нафтил)-мочевина, 1,1-дициклогексил-3-*n*-толилмочевина, 1,1-дициклогексил-3-бифенилмочевина. Для сополимеров бутадиена и виниловых производных $CH_2=C<$ особенно удовлетворительны указанные соединения, где R″ — ароматич. радикал с числом атомов $C \leqslant 13$. В. Кулезнев

13166 П. Способ гуммирования тканей из чистых или смешанных виниловых волокон (Procédé de caoutchoutage de tissus formés de fibres vinyliques pures ou mélangées) [Soc. An. Callou & Cie]. Франц. пат. 1115661, 27.04.56

Гуммирование (на каландре или путем пропитки) и вулканизацию ведут при т-рах, не вызывающих ухудшения свойств волокна. М. Монастырская

См. также: Достижения резиновой и каучуковой пром-сти СССР за 40 лет 10233—10235. Ярославский шинный з-д 10236. Синтетич. латекс, проклейка волокна 13355; буна-S; определение мол. веса 13375. Силиконовый каучук 12966. Полиуретаны 13025, 13026, 13051; анализ 11048. Полиизобутилен 11710, 12995. Клеи 13056. Техника безопасности 11793. Применение найлона 13185

ИСКУССТВЕННЫЕ И СИНТЕТИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА

Редактор *В. А. Деревицкая*

13167. Новые синтетические волокна. Собуэ (最近の合成纖維. 祖父江寛), 纖維學會誌, Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind., Japan, 1955, **11**, № 10, 588—590 (японск.)

Обзор методов синтеза волокнообразующих карбоцепных и гетероцепных полимеров и исходных мономеров. Приведены хим. структура полимеров и свойства полученных из них волокон. Ким Хван

13168. Успехи в области синтеза полимеров и обработки волокон, сформованных из расплава. Мидзутани (鎖狀重縮合反應と熔融紡糸後の處理の進歩. 水谷久一), 化學工學, Кагаку когё, Chem. Ind. (Japan), 1956, 7, № 4, 23—29 (японск.)

Обзор методов синтеза карбоцепных (на основе винилхлорида и акрилонитрила) и гетероцепных (найлона 6, найлона 9, найлона 11, найлона 4, терилена, полиаминотриазолов) волокнообразующих полимеров и методов обработки волокон после формования. Библ. 51 назв. Ким Хван

13169. Полимер-аналогичные превращения полиакрилонитрила. Васильева-Соколова Е. А., Кудрявцев Г. И., Стрепихеев А. А., Научно-исслед. тр. Всес. н.-и. ин-та искусств. волокна, 1957, вып. 3, 74—83

С целью превращения части CN-групп полиакрилонитрила (I) в аминные, карбоксильные и амидные группы (что способствует повышению гигроскопичности и улучшению окрашиваемости волокна из этого полимера) исследованы процессы гидрирования и омыления I. В результате изучения процесса гидрирования I в р-ре в диметилформамиде найдено, что при этом происходит интрамолекулярная циклизация. Основными структурными единицами гидрированного I являются пиперидиновые звенья, связанные в полимерную цепь метиленовыми группами, и остатки акрилонитрила и аллиламина. При омылении I конц. H_2SO_4 (75—95%) на холоду образуется полиакриламид, содержащий 10—12 имидных остатков в 100 остатках мономера. С повышением т-ры омыления степень имидизации полимера увеличивается и при 90—95° образуется продукт, почти целиком построенный из остатков глутароимида. А. Волохина

13170. Влияние щелочной обработки на реакционную способность целлюлозы к вискозообразованию. Яшунская А. Г., Бычкова Е. М., Научно-исслед. тр. Всес. н.-и. ин-т искусств. волокна. 1957, вып. 3, 16—20

Для древесных целлюлоз (I), облагороженных различными способами (конц. р-ром NaOH на холоду, горячими разб. р-рами NaOH, предварительная обработка к-той и др.), определена реакционная способность (РС) к вискозообразованию (по методу ВНИИВ) и набухание при 20° в 17,5%-ном р-ре NaOH (по центрифугированию). Во всех случаях холодное облагораживание целлюлозы конц. NaOH снижает РС и одновременно уменьшается набухание I в щелочи. Это явление наблюдается в тех случаях, когда за щел. обработкой I следует промывка водой и сушка на воздухе. РС щел. I после предсозревания высока. Очевидно, в процессе промывки и последующей сушки щел. I происходит уплотнение структуры I. Кислотная обработка I приводит к повышению РС I, но последующая щел. обработка снова снижает РС. Установлена прямая зависимость между показателем набухания I и ее РС к вискозообразованию для препаратов I с одинаковой степенью полимеризации, полученных после кислой и щел. деструкции. А. Пакшвер

13171. Структура и область применения новых текстильных жирных смазывающих средств. Лёфлер (Über den Aufbau und die Anwendungsbreite moderner textiler Fettungsmittel. Löffler Karl), Textil- und Faserstofftechnik, 1956, 6, № 4, 182—183 (нем.)

Для замасливания волокон применяли различные продукты, содержащие минер. масла, жиры, отмытые

с животных волокон, олеиновую к-ту. В настоящее время можно избежать потребления олеиновой к-ты, получаемой из триглицерида, являющегося составной частью пищевых жиров, и способной окисляться, что может привести к разогреванию и загоранию замасленного волокна. Рекомендуется применять синтетич. эфирные масла с неионогенным эмульгатором типа замещ. полигликолевого эфира или минер. масла с неионогенным эмульгатором типа алкилфенилполигликолевых эфиров. При совмещении этих двух комбинаций с добавкой неионогенного стабилизатора получают неионогенные продукты, образующие в воде стойкие высокодисперсные эмульсии. Они могут применяться в качестве замасливателей, моющих, эмульгирующих, смазывающих, авиважных средств. Напр., таким является патентованный продукт «флюваль L высококонц.» хим. з-да Бюна. Р. Нейман

13172. Волокно из поливинилхлорида. XII. Коагуляция концентрированных растворов поливинилхлорида в тетрагидрофуране водой. XIII. Коагуляция концентрированных растворов поливинилхлорида в тетрагидрофуране спиртом, формалином, кислотами, щелочами и водными растворами солей. Йосиока (ポリ塩化ビニル繊維の製造. 第12報. ポリ塩化ビニル. テトラヒドロフラン濃厚溶液の水による凝固性について. 第13報. ポリ塩化ビニル. テトラヒドロフラン濃厚溶液のアルコール, ホルマリン, 酸, アルカリ, 塩類水溶液による凝固性について. 吉岡民雄), 高分子化學, Кобунси кагаку, Chem. High Polym., 1956, 13, № 130, 77—81, 81—85 (японск.; рез. англ.)

XII. Исследовалась коагуляция конц. р-ров поливинилхлорида (I) в тетрагидрофуране (II) водой при 25° с помощью измерения непрозрачности р-ров. Установлено, что процесс коагуляции определяется главным образом растворимостью и диффузией II в воде и измерением непрозрачности можно качественно оценить скорость коагуляции.

XIII. Р-ры спирта коагулируют конц. р-р I в II с такой же скоростью, как формалин и р-ры к-т. Р-ры спирта, к-т и CH_2O являются лучшими коагулянтами, чем вода. Коагулирующее действие р-ров щелочей и солей по мере снижения их конц-ии до нулевой приближается к действию воды. Полученные результаты дают возможность судить о прядомости р-ра в той или иной коагуляционной ванне при мокром прядении I. Часть XI см. РЖХим, 1958, 9970. В. Деревицкая

13173. Исследование процесса производства волокна винилон. Сакурада (ビニロン研究および工業の第二段階. 櫻田一郎), 化學工業, Кагаку когё, Chem. Ind. (Tokyo), 1955, 6, № 8, 682—685 (японск.)

Волокно винилон, получаемое из поливинилового спирта (I) для повышения устойчивости к кипящей воде, подвергают термообработке и ацеталированию. Напр., волокно из I, растворимое в воде, смоченное в р-ре Na_2SO_4, сушат на воздухе при 215°; после этого оно устойчиво к воде при т-ре до 85°, при 85° дает усадку, а при 90° растворяется. Если после термообработки волокно обрабатывают CH_2O, оно становится устойчивым к кипящей воде и термостойко до 115°. Применяя различные альдегиды для ацеталирования, можно изменять свойства волокна. Ацеталирование бензальдегидом повышает прочность и улучшает упругие свойства волокна. В случае применения диальдегидов получается волокно, термостойкое до 150° (винилон S). Ким Хван

13174. Работа опытной вискозной установки Норвежского исследовательского института целлюлозы и бумаги. 4. Экспериментальная разработка технологического процесса. Эллефсен, Хальберг, Енсен (Experiences with the P. F. I. viscose pilot plant. 4. A tentative standard procedure. Ellefsen Ø., Hallberg P. A., Jensen Ø.), Norsk skogind., 1956, 10, № 2, 38—48 (англ.)

В результате исследований отработан технологич. процесс получения вискозного р-ра. Даны параметры мерсеризации целлюлозы, отжима, измельчения, предсозревания и ксантогенирования щел. целлюлозы, растворения ксантогената, эвакуации, созревания и фильтрации вискозного р-ра. Установлено, что наилучшая фильтруемость достигается при конц-ии мерсеризационной щелочи 19% и высказано предположение, что повышение процента CS_2 до 36% (в случае вискозы для корда) способствует ускорению фильтрации. Значение коэф. фильтрации понижается с повышением содержания NaOH в вискозе с 55 до 65 г/л. Аналогичная закономерность наблюдается при повышении конц-ии растворительной щелочи с 2,5 до 3,5%. Сравниваются коэф. фильтрации на фильтрующих материалах: из стандартного хлопка и волокна розиль. Приведены условия, которым должны удовлетворять синтетич. материалы, применяемые для фильтрации (взамен хлопчатобумажных фильтров). Часть 3 см. РЖХим, 1957, 28796. Д. Кантер

13175. Быстрая сушка волокон инфракрасными лучами. II. Прибор для быстрого определения влаги с помощью инфракрасных лучей. Окамура, Фудзимото (赤外線による繊維の迅速燥. 第2報. 赤外線乾燥を利用した迅速水分計. 岡村勳, 藤本枝太), 材料試驗, Дзайрё сикэн, J. Japan Soc. Test. Mater., 1957, 6, № 40, 46—51 (японск.; рез. англ.)

Создан прибор для быстрого определения влаги в различных материалах путем сушки ИК-лучами. Определение влаги продолжается 15 мин., с точностью до 0,05%. Скорость удаления влаги возрастает пропорционально напряжению электрич. тока, питающего ИК-лампу. Полученные значения влагосодержания отличаются от полученных обычным методом сушки, и прибор должен быть калиброван. Приведены кривые скорости сушки древесной целлюлозы, вискозного штапельного волокна, шелка и кордного волокна при различных напряжениях ИК-лампы от 50 до 80 вт. Кривые, характеризующие скорость сушки в процентах в мин. зависят от начальной влажности волокна и проходят через максимум при 7% влаги для древесной целлюлозы, при 12—14% для вискозного корда и при 7% для хлопкового корда. Приведены многочисленные кривые, характеризующие изменение скорости сушки при различных напряжениях тока для шерсти, найлона, древесной папки и других материалов. Часть I см. РЖХим, 1958, 9964. А. Пакшвер

13176. Исследование растворимости арахина. Келли, Томсон (Solubility studies on arachin. Kelly K. O., Thomson R. H. K.), J. Appl. Chem., 1957, 7, № 8, 432—435 (англ.)

Исследование растворимости арахина (А) — основной составной части белка земляного ореха — проводилось в условиях, аналогичных условиям получения волокна ардиль. Изучалась четырехкомпонентная система A—NaOH—HCl—H_2O. Полученные данные о растворимости А, представленные в виде объемной тетрагональной диаграммы, показывают, что А полностью растворим не только в щел. р-ре, но и в очень разб. р-рах HCl. Лежащая между щел. и кислой частями диаграммы узкая область, в которой не происходит растворения А, соответствует изоэлектрич. области системы. Исследовано влияние конц-ии NaCl и pH р-ра на растворимость А. Значение pH р-ра, при котором еще происходит растворение А, снижается при увеличении конц-ии. Выпадение А из р-ра при pH 1,6 происходит, вероятно, вследствие образования солянокислой соли А, нерастворимой при данном значении pH, и значительной денатурации А. Ю. Васильев

13177. Причины разрушения полиамидных волокон при перекисной отбелке. Виттиг (Worauf kann die bei der Peroxydbleiche von Polyamidfasern beobachtete Schädigung zurückgeführt werden? Wittig Dieter), Dtsch. Textiltechn., 1957, 7, № 5, 312—314 (нем.)

При перекисной отбелке полиамидного волокна наблюдается снижение разрывной прочности, достигающее 50%. При этом степень полимеризации падает только на 7—13%. Предположение о каталитич. роли Fe в волокне не оправдалось, так как после тщательного удаления Fe наблюдается такое же падение прочности. Высказано предположение, что причиной снижения прочности является присоединение кислорода к амидной группе или ослабление межмолекулярных связей под действием перекиси на амидные группы.

А. Пакшвер

13178. Действие азотистой кислоты на протеиновые волокна из земляного ореха. Киннер (The action of nutrous acid on groundnut protein fibre. Kinnear A. M. G.), J. Text. Inst. Trans., 1957, 48, № 6, 201—202 (англ.)

При обработке шерсти, натурального шелка и казеинового волокна HNO_2 волокна приобретают большую прочность к усадке в процессе крашения и при других водн. обработках. Предполагается образование поперечных связей. То же наблюдается при обработке белкового волокна из земляного ореха, не стабилизированного CH_2O. При этом происходит дезаминирование. Волокно обрабатывают реактивом ван-Слайка при 0° в течение 5—30 мин., в результате волокно дает меньшую усадку при обработке в водн. средах при pH < 10.

А. Пакшвер

13179. Связь механических свойств с кратностью вытяжки волокна. Кавагути (粘弾性物質の延伸比と力學的性質との關係. 川口達郎), 高分子化學, Кобунси кагаку, Chem. High Polym., 1957, 14, № 144, 176—183 (японск.; рез. англ.)

Предполагая, что кристаллизация и другие энергетич. изменения при вытяжке волокна играют подчиненную роль по сравнению с эффектом ориентации, автор математически вывел соотношения между кратностью вытяжки, модулем Юнга (E) и модулем кручения (n) волокна. С увеличением кратности вытяжки E растет, приближаясь к пределу $E = 5\ E_0$, где E_0 — модуль Юнга изотропного волокна. Модуль кручения n уменьшается с ростом вытяжки. Величина $E/3n$ достигает единицы при числе Пуассона, равном 0,5. Аналогичные результаты получены при исследовании найлона и терилена.

А. Пакшвер

13180. К вопросу о синтетических волокнах. Сатта (Altri quesiti sulle fibre sintetiche. Satta Vittorio), Laniera, 1956, 70, № 8, 695, 697—701 (итал.)

Приводится краткая характеристика и описание свойств волокон (В): Плексон (нить из искусств. или синтетич. в-ва, покрытая синтетич. смолой), Эланка (вискозная нить, подвергнутая механич. обработке и обработке CH_2O с целью придания извитости и сцепляемости), куралон (В, выпускаемое в Японии, приобретающее нерастворимость после обработки в ванне, содержащей H_2SO_4, Na_2SO_4 и CH_2O), арнель — триацетатное штапельное В с повышенной прочностью, мягкостью, несминаемостью, улучшенной способностью к накрашиванию. Подробно рассмотрены свойства стеклянных В. Наряду с ценными свойствами: прочность, негорючесть, устойчивость к хим. реагентам, влаге, инсоляции, действию микробов и к старению — стеклянное В имеет недостатки: твердость, хрупкость, низкую прочность на двойной изгиб.

Д. Кантер

13181. Синтетические волокна. Сатта (Che cosa sono queste fibre sintetiche? Satta Vittorio), Laniera, 1955, 69, № 9-10, 827, 829, 831—833, 835, 837, 839—844 (итал.)

Рассмотрено применение синтетич. волокон в 50%-ной смеске с шерстью, динамометрич. свойства волокон из смесок, прочность на истирание, сминаемость, изменение длины в зависимости от относительной влажности сравнительно с чисто шерстяными и синтетич. волокнами. Приведены указатели коммерческих названий, хим. состава синтетич. волокон, а также таблицы показателей физ., физ.-мех. и хим. свойств.

Д. Кантер

13182. Крученая пряжа из поливинилового спирта. Клуст (Polyvinylalkohol-Zwirne. Klust Gerhard), Melliand Textilber., 1957, 38, № 2, 134—146 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Приведены основные данные о японском волокне из поливинилового спирта — винилоне (В): т. пл. 218°, т. разм. 200°, разрывная прочность 2,0—6,0 *г/денье*, разрывная прочность в мокром виде — 65—85% от сухой, разрывное удлинение в сухом виде 15—30%. Прочность при +100° 70%, а при —50° 140% от прочности при 20°. В устойчиво к действию к-т, щелочей, микроорганизмов, плесени. Хотя В теряет прочность в воде, но его абс. прочность в мокром виде выше хлопка. Потеря прочности В при испытании с узелком достигает 50%. В и другие японские волокна из поливинилового спирта (кремон, куралон) широко применяются для изготовления рыболовных сетей, главным образом, из-за высокой стойкости к микроорганизмам (волокно не разрушается в морской воде даже после 9 5 месяцев).

А. Пакшвер

13183. Влияние света и погоды на прочность синтетических волокон. Клуст (Zur Wetterfestigkeit von Zwirnen aus einigen synthetischen Faserstoffen. Klust Gerhard), Textil-Praxis, 1957, 12, № 3, 233—237, 6, 8 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Приведены данные о снижении разрывной прочности различных синтетич. волокон под действием солнечного облучения и светопогоды. Матированные волокна во всех случаях разрушаются в ≥ 2 раза скорее, чем блестящие волокна. Среди различных испытанных волокон наиболее прочными к светопогоде оказались волокна ровиль и PCU, т. е. волокна из поливинилхлорида. Быстрее всего разрушаются: хлопок, полиамидные волокна и ПЦ. Моноволокно перлон значительно более устойчиво к светопогоде, чем перлоновая пряжа из большого числа волокон. С повышением номера пряжи ее стойкость к светопогоде снижается. Полиакрилонитрильные волокна по светопрочности несколько уступают волокнам из поливинилхлорида.

А. Пакшвер

13184. Влияние температуры на мокрый вискозный шелк. Часть II. Изменение механических показателей. Кларк, Престон, Шрофф (Some effects of temperature on wet viscose rayon. Part II. Tensile properties. Clark J. F., Preston J. M., Shroff B. C.), J. Text. Inst. Trans., 1956, 47, № 8, 417—418 (англ.)

После обработки при повышенных т-рах водой для вискозного шелка и хлопка были получены кривые: нагрузка — удлинение и измерены разрывные прочности. Разрывная прочность вискозного шелка уменьшается с увеличением т-ры воды, особенно > 60°, разрывное удлинение проходит через максимум при 60°, после чего снижается, удлинение при нагрузке 0,67 *г/денье* увеличивается прямо пропорционально росту т-ры, а усадка после 90 мин. отдыха волокна, подвергнутого 4%-ному растяжению в воде при различных т-рах растет, особенно при т-рах > 60°. Предполагается, что при 55° вискозный шелк в воде претерпевает какие-то изменения. Часть I см. РЖХим, 1958, 6572.

А. Пакшвер

13185. Сравнение двух типов полиамидного шелка: найлона 66 и найлона 6. Фурне (Two polyamide fibres compared. Fourne Franz), Man-Made Text., 1957, 33, № 396, 48—49 (англ.)

Полиамидные волокна широко применяются для произ-ва авиакорда. На больших высотах корд подвергается значительным растягивающим нагрузкам. При этом волокна из найлона 66 (I) выдерживают в 2—3 раза бо́льшую нагрузку, необходимую для удлинения на 1%, чем из найлона 6 (II), т. е. на одинаковой высоте шины из I растягиваются в 3 раза меньше, чем шины из II. При посадке авиашины разогреваются до 120°, т. е. до т-ры, при которой I еще не снижает прочности; II начинает снижать прочность при 90—95°. Таким образом, для применения в авиашинах корд из I более пригоден, чем из II. По механич. показателям оба вида волокна почти одинаковы, хотя разрывная прочность высокопрочного волокна из I достигает 9 *г/денье*, а такого же волокна из II только 8,5 *г/денье*. По т-ре размягчения и по т-ре «нулевой прочности» II также уступает I. Для произ-ва тонких и прочных ниток I также более пригоден, чем II, так как волокна из I обычно выпускают с элементарным титром 3 денье, а из II с титром 5 денье. Грифф волокна из I более мягкий, чем из II. Это объясняется тем, что т-ра фиксации I (225 ± 6°) может выдерживаться в пределах 12°, в то время как т-ра фиксации II (190 ± 2°) должна выдерживаться гораздо точнее, в пределах 4°. I легче выпрядается в виде очень тонких штапельных волокон с титром 1,2 денье. Поэтому волокна из I более пригодны для переработки по хлопчатобумажной системе, чем из II. При переработке в смеси с шерстью или по шерстепрядильной системе эти волокна ведут себя одинаково. В случае применения волокна для произ-ва трикотажных изделий, щеток и тканей I также более пригоден, чем II, из-за меньшего удлинения при заданной небольшой нагрузке. Крашение II протекает несколько легче, чем I. Для произ-ва чулок оба типа волокон равноценны. Устойчивость к сминанию при стирках выше в изделиях, изготовленных из I. Так, напр., изделия из I могут быть подвергнуты стирке до 60° без сминания, тогда как изделия из II выдерживают стирку только при т-рах ⩽ 38°. А. Пакшвер

13186. Ткани из поливинилиденхлоридного волокна саран (ИГГ — Вестан). Врит (Monofile Gewebe aus Polyvinylidenchlorid-Faser (Saran. und IGG — Vestan). Wrieth J.), Textil-Rundschau, 1957, 12, № 3, 129—130 (нем.)

Для получения моноволокна саран применяют сополимер, содержащий 80—90% винилиденхлорида, 10—20% винилхлорида и 2% акрилонитрила. Моноволокно формуют из размягченного полимера и применяют для обивки сидений автомобилей и других целей. Изделия из моноволокна выдерживают до 32 000 чисток, тогда как другие материалы, выдерживают ⩽ 8000 чисток. Приведены физ.-мех. свойства моноволокна саран (ИГГ — Вестан), а также устойчивость изделия из этого волокна к органич. р-рителям, маслам, H_2O_2, конц. р-рам солей, царской водке, к-там. А. Пакшвер

13187. Разрушение текстильных изделий под действием света при хранении. Полосы на тканях из смеси вискозного и ацетатного волокна из-за видимого различия в степени матирования волокон TiO_2. Иванов, Шнейдер (Ein Lagerungsschaden durch Lichteinwirkung: Streifen auf Zellwolle-Acetat-Geweben infolge scheinbarer Pigmentierungsunterschiede in den (TiO_2-mattierten) Fasern. Iwanow N., Schneider R.), Reyon, Zellwolle und and. Chemiefasern, 1957, 7, № 8, 556—559 (нем.)

TiO_2 является фотосенсибилизатором и вызывает разрушение волокна при освещении. Поэтому, при хранении ткани в сложенном виде под действием света на складках образуются тонкие полосы другой степени матовости. При более сильном воздействии света на этих местах наблюдаются разрушения волокна. А. Пакшвер

13188. К вопросу стандартизации пряжи из вискозного штапельного волокна типа «В». Спира (Contribuţie la standardizarea firelor de celofibră tip «B» viscoza. Spira A.), Ind. textilă, 1957, 8, № 1, 14—15 (рум.; рез. русск., нем.)

При обсуждении вопроса о возможности стандартизации пряжи из вискозного штапельного волокна типа «В» были намечены некоторые меры, направленные на повышение равномерности пряжи, главным образом, за счет улучшения контроля, путем оснащения лабораторий динамометрами, кондиционерами, психрометрами и другим современным оборудованием. С. Савина

13189. Альгинатное волокно для изготовления пропитанных защитных тканей. Башфорд, Истхем, Хилтон, Холден, Хортон, Томас, Вудуорд (Alginate hessian. Bashford L. A., Eastham M. D., Hilton J. P., Holden W. S., Horton L., Thomas R. S., Woodward F. N.), J. Soc. Dyers and Colourists, 1957, 73, № 5, 203—208 (англ.)

Вместо природных волокон (джут) для изготовления защитных тканей для трубопроводов, камуфляжных материалов для военных целей, материалов, пропитанных битумом, и т. п. можно применять альгинатное волокно (АВ) в виде бесконечных нитей. Для повышения стойкости к светопогоде и для окраски АВ обрабатывают солями Cr. Исходным в-вом является альгинат Ca. Приведены основные физ.-мех. показатели волокна бесконечной длины и штапельного АВ в сравнении с джутовым волокном, а также данные о жесткости, смачивании водой, горючести, усадке, стойкости к действию бактерий. По всем показателям АВ может заменить джут для указанных целей. А. Пакшвер

13190 П. Получение нитей из высоковязких растворов полиакрилонитрила. Дух, Ленерт (Verfahren zur Erzeugung von Fäden aus hochviskosen Lösungen, vorzugsweise Lösungen von Polyacrylnitrilpulver. Duch Max, Lehnert Helmut). Пат. ГДР 12170, 24.09.56

Прядильные р-ры полиакрилонитрила в диметилформамиде при ~ 20° обладают высокой вязкостью и при нагревании или при выдерживании в нагретом состоянии, особенно в атмосфере воздуха, желтеют. Нагревание р-ров ведет, кроме того, к образованию пленок, забивающих трубопроводы и фильеры. Предлагается нагревать р-ры очень быстро до 100—200° непосредственно перед выходом в фильеру в прядильном насосике. Нагрев р-ра в фильере оказался непригодным, так как через насосик проходит очень вязкий холодный р-р, из-за чего между зубьями насосика образуются пустоты, не исчезающие даже после нагревания р-ра в фильере. Для обогрева насосики устанавливают в воздушные камеры, обогреваемые горячим воздухом. Фильтр-бужи также обогреваются с помощью рубашек. Для прядения применяются 15—16%-ные прядильные р-ры полиакрилонитрила в диметилформамиде; тот же способ пригоден для подогрева прядильных р-ров ацетилцеллюлозы, поливинилхлорида и других полимеров. А. Пакшвер

13191 П. Промывка полиакрилонитрилового волокна под давлением. Гриффит, Мак-Дональд, Уилфонг (Pressure washing process. Griffith Andrew Starling, Jr, McDonald Robert Edwin, Wilfong Robert Edward) [E. I. du Pont Nemours and Co.]. Пат. США 2733121, 31.01.56

При формовании волокна из р-ров полиакрилонитрила в диметилформамиде (I) по сухому способу волокно после выхода из прядильной шахты содержит $\geqslant$ 15—40% остаточного I и имеет низкие физ.-мех. показатели. Для получения волокна с постоянными свойствами его вытягивают при постоянном содержании I в волокне (оптимальное содержание I 1,0—2,5%). Для поддержания постоянной конц-ии I в волокне предлагается промывать свежеспряденное и не вытянутое волокно водой под давлением при заданных условиях. Для снижения содержания I в волокне до 1,0—2,5% волокно промывают на шпулях или в другом виде, расходуя 0,8—4,8 *л/мин* воды. Для снижения конц-ии I в волокне до 1,75% применяют воду при 20—60°, содержащую 2,3% I, при 90° — воду, содержащую 11% I. Во всех случаях волокно после промывки содержит 1,75 ± 0,17% I. В зависимости от скорости прядения содержание I в воде также должно изменяться. Вода должна содержать I (промывка в течение 45 мин., 98°, расход воды 3,0 *л/мин*) 6,0% при скорости прядения 110 *м/мин*, 10,0% при скорости прядения 230 *м/мин*, 11,5% при скорости 280 *м/мин* и 15,0% при скорости 345 *м/мин*. Для расчетов приводится эмпирич. ф-ла $C[10(A+BS)]/ФT \cdot X/1{,}75$, в которой C — содержание I в процентах в промывной воде, S — скорость прядения в ярдах/мин (1 ярд = 0,9 *м*), $ФT$ — функция т-ры промывной воды, A и B — константы, X — требуемое остаточное содержание I в волокне. Для исследованных интервалов т-р и для заданной величины $X = 1{,}75\%$ I, в ф-ле $ФT = 5{,}4$ в пределах т-р 20—60° и для 60—100° выражается в виде $ФT = 10^{(1{,}552-0{,}0119T)} - 1{,}45$. Точность подсчета требуемой величины $X \pm 10\%$. Промывка лучше осуществляется под давлением 3,5—10 *ати* при скорости процесса воды 1,7—3,0 *л/мин*. Если содержание I в отмытом волокне < 1,0% или > 2,5% после вытяжки получаются слабые и жесткие волокна, в первом случае из-за плохого вытягивания, во втором — из-за слипания волокон. Оптимальной т-рой промывной воды является 90—105°, хотя те же результаты могут быть получены и при более низких т-рах воды. При промывке волокон из сополимеров акрилонитрила т-ра воды и содержание I должны быть в каждом случае определены экспериментально. Промывная вода, используемая в начале промывки, содержит больше всего I и направляется на регенерацию. Дальнейшие промывные воды используются вторично. А. Пакшвер

13192 П. Мокрое прядение синтетического волокна из растворимых в ацетоне сополимеров акрилонитрила. Сакасири, Фудзиками (アセトンに可溶性なるアクリル系共重合纎維の濕式紡糸法. 坂尻昭一，藤上惠) [帝國人造絹糸株式會社，Тэйкоку дзиндзо кэньси кабусики кайся]. Японск. пат. 1417, 3.03.55

При формовании волокна по мокрому способу получается нить с различной структурой во внешних и внутренних слоях вследствие неравномерной коагуляции. Для улучшения физ.-мех. свойств волокна применяют регуляторы процесса коагуляции. В качестве регуляторов применяют: воду, спирт, водн. р-р $(CH_3)_2CO$ (0—80%), $NaNO_3$, $NaCl$, Na_2SO_4, KNO_3, KCl, CH_3COONa, CH_3COOK, NH_4NO_3, NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$, $CaCl_2$ и др. Напр., 15%-ный р-р сополимера акрилонитрила (60 мол.%) и винилхлорида (40 мол.%) со степенью полимеризации 1500 в ацетоне формуют со скоростью 40 *м/мин* в 5%-ный водн. р-р $(CH_3)_2CO$ в качестве регулятора). Нить наматывают через вращающийся ролик, который орошают распыляемым водн. р-ром ацетона (5%). Через 2—3 мин. нить вытягивают в водн. ванне (т-ра 100°) и обрабатывают кипящей водой в течение часа. Волокно 3,2 денье имеет прочность 2,9 *г/денье* и удлинение 12,8%. Ким Хван

13193 П. Получение моноволокна из смесей полистирола с другими полимерами (Perfectionnements à une composition chimique et à un procédé pour fabri quer des filaments uniques à partir de cette composition) [The Dow Chemical Co.]. Франц. пат. 1112943, 20.03.56

Для формования моноволокна из расплава с последующей круткой нескольких волокон в нить пригодны смеси полистирола с другими полимерами или сополимерами, содержащие 80—98% полистирола и 2—20% специально подобранных сополимеров, совместимых в расплавленном состоянии с полистиролом. Этими сополимерами могут быть полимеры, содержащие наряду с остатками стирола (I) $\geqslant$ 20% акрилонитрила (II) или тройные сополимеры, содержащие наряду с I $\geqslant$ 20% II и $\geqslant$ 20% α-метилстирола. Полученные волокна достаточно прочны после вытягивания непосредственно после их формования из расплава, если содержание второго полимера в смеси $\leqslant$20%. С другой стороны, формование волокна становится невозможным, если содержание второго полимера в смеси < 2%. Оптимальное содержание второго полимера в смеси 8%. В зависимости от содержания второго полимера в смеси значительно изменяются разрывная прочность от 1900 *кг/мм²* до 626 *кг/мм²* и разрывное удлинение (от 5% до 20%), прочность с узлом от 49% до 90%. В примере приводится смесь из гранулированных полимеров: полистирола и тройного сополимера, содержащего 35% I, 30% II и 35% альфа-метилстирола. Расплавленную смесь выпрядают при 237,7° из фильеры с отверстиями 2,5 *мм*. Непосредственно после прядения волокна вытягиваются так, чтобы их диаметр уменьшился до 1,9 *мм*. При этом волокна должны остыть до 110°. После этого волокна подвергаются на паре цилиндров вторичной вытяжке, причем их диаметр уменьшается до 0,5—0,7 *мм*. После продольного кручения волокна пригодны для получения нити из многих волокон. После нагрева нити в течение 1 часа до 80° крутка фиксируется и становится постоянной. Можно также получить моноволокно аналогичного качества при формовании из расплава в тех же условиях смеси 92% полистирола и 8% тройного сополимера, указанного выше состава. Если из расплава формовать стержень с сечением 1,955 × 2,794 *мм*, то после кручения и изгибания стержень распадается на ряд грубых параллельных волокон и напоминает канат. Его разрывная прочность достигает 29,5 *кг*, т. е. превышает прочность каната из сизаля. А. Пакшвер

13194 П. Прядение полиамидной крошки из расплава. Людевиг, Мейер (Verfahren zum Verspinnen von Polyamidschnitzeln nach dem Rostspinnverfahren. Ludewig Hermann, Meyer Hermann). Пат. ГДР 12155, 24.09.56

Для выпрядания расплавленной полиамидовой крошки, содержащей летучие низкомолекулярные в-ва, через нижнюю часть прядильной головки в расплавленную массу пропускают перегретый водяной пар. Пар пропускают через «болото» под решеткой. Для того чтобы твердая крошка в верхней части головки не конденсировала пар и не слипалась из-за увлажнения, прядильная головка разделена на две камеры. Пар удаляется через боковую камеру, унося летучие низкомолекулярные в-ва, а крошка поступает сверху через другую камеру и соприкасается с паром только в расплавленном состоянии. Приведена схема аппарата. А. Пакшвер

13195 П. Формование синтетических волокон из расплавов полиамидов, полиэфиров, полиуретанов. Болланд (Verfahren zum Verspinnen von Schmelzen aus synthetischen linearen Hochpolymeren, wie Polyamiden, Polyestern, Polyurethanen usw. Bolland Fritz). Пат. ГДР 11746, 18.07.56

Синтетические волокна, полученные из расплавов, имеют круглое сечение поперечного среза. Из-за этого они имеют очень гладкую поверхность и легко сползают в трикотажных изделиях или тканях. Для предотвращения скольжения предлагается формовать волокна из профилированных фильер, имеющих форму звезд с несколькими лучами (> 2, обычно из 5 лучей). Лучи фильер состоят из тонких щелей 0,05—0,08 *мм* ширины и примерно двойной длины. Волокна, сформованные из этих фильер, имеют сечение в виде пятиконечной звезды, которое сохраняется после вытягивания волокон на холоду или при нагревании. Для прядения волокон с титром 1,5—20 денье необходимы фильеры с суммарным сечением отверстий от 0,05 до 0,25 $мм^2$.

А. Пакшвер

13196 П. Выпарная установка с использованием вторичного пара для жидкостей, выделяющих корродирующие газы. Н а к а и, И с и и (腐蝕性ガス發生液を處理する蒸氣再生型蒸發裝置. 中井四郎，石井孝)，木村秀吉, [Кимура Хадэёси]. Японск. пат. 5616, 6.09.54

В выпарной установке для концентрирования отработанной осадительной ванны (ОВ) вискозного произ-ва предварительно из ОВ для уменьшения коррозии аппаратуры и увеличения коэф. теплоотдачи удаляют H_2S и CS_2. Для этого ОВ подогревают до 55° в теплообменнике, а затем разбрызгивают в полом сосуде, соединенном с вакуумом-конденсатором; вакуум в этой части системы 720 *мм* рт. ст. Затем ОВ с т-рой 40° подают в испаритель, снабженный выносным теплообменником; вакуум в испарителе 600 *мм* рт. ст., т. кип. 65°. Вторичный пар после инжекции паром 6 *ата* идет на обогрев теплообменников. ОВ направляется в соединенный с вакуум-конденсатором самоиспаритель, в котором поддерживается вакуум 720 *мм* рт. ст., где при 40° происходит окончательное концентрирование осадительной ванны.

Ю. Ермаков

13197 П. Волокна из органического термопластичного вещества (Filaments of organic thermoplastic material) [British Celanese, Ltd]. Англ. пат. 731930, 15.06.55

Способ формования волокна из расплава непластифицированного, термопластичного производного целлюлозы (ПЦ), включающий прядение волокна через одно или несколько некруглых отверстий (О) с вытяжкой ⩾ 100% при т-ре и скорости, необходимых для получения извитого волокна при погружении его на 1 мин. в кипящую воду. ПЦ в виде порошка непрерывно поступает на нагретую пластинку с О, плавится на ней, а затем отводится в виде спряденного волокна. Рекомендуются такие О, ширина которых изменяется и составляет > 0,33 и < 0,5 длины. Большое значение отношения длины О к средней ширине (напр., 5 : 1 или 10 : 1) приводит к получению требуемой асимметрии поперечного сечения волокна. Желательно применять фильеры, О которых имеют по ширине чередующиеся максим. и миним. с наибольшим соотношением максим. к миним. 1,5 : 1. Ферма О может представлять собой несколько пересекающихся кругов. Площадь поперечного сечения О изменяется от 0,006 до 0,032 $см^2$ с миним. шириной от 0,02 до 0,04 *см*. Степень вытяжки, т. е. отношение площади О к площади поперечного сечения волокна в том месте, где оно поступает на первый отводящий орган, должна быть от 500 до 3000%. Для достижения желаемой асимметрии и анизотропии, волокна могут быть отведены от фильеры под углом, напр. ⩾ 45°. Т-ра прядения должна быть выше миним., при которой еще возможно прядение из расплава. Для вторичного ацетата целлюлозы оптимальная т-ра расплава ⩾ 280°. П р и м е р. Ацетилцеллюлоза, содержащая 53% связанной CH_3COOH, прядется через фильеру при т-ре на пластинке 280° и скорости отвода, позволяющей прясть волокна 10 денье. Крученая нить погружается в виде мотков в холодную воду и затем на 5 сек. в воду с т-рой 95°. Этой обработкой достигается смягчение блеска и извитость с расстоянием между витками > 0,25 *см*. Прядение триацетата, пропионата-, ацето-бутирата- или бензил-целлюлозы осуществляется через щелевидные О размером 0,53 × 0,05 *см* при т-ре прядильной решетки 260°. Можно применять также фильеры с изогнутыми или волнистыми краями щелевидных О. Скорость отвода нити может периодически увеличиваться или уменьшаться, в результате чего получаются волокна с различной площадью поперечного сечения по длине волокна. Возможны и другие методы получения извитого волокна, напр. при поступлении свежесформованной нити в виде свободных витков на перфорированный транспортер в зону горячего водяного пара. Сначала может быть получено штапельное волокно, которому затем придают извитость обработкой паром или горячей водой, которая может содержать смачиватели или в-ва, обусловливающие набухание, а также Na_2SO_4 или другие в-ва, уменьшающие набухание и вызывающие потерю блеска волокон. Придание извитости можно совместить с мыловкой, крашением, отбелкой и другими водн. обработками. Напр. мыловку и придание извитости можно проводить обработкой волокон 0,5% водн. р-ром NaOH, содержащим 5% CH_3COONa. Можно вместо горячей воды применять в-ва, вызывающие набухание, как напр., спирты, метиленхлорид или этиленхлорид. По настоящему патенту можно получить волокна и из других термопластичных органич. соединений, как, напр., из сополимеров акрилонитрила и винилхлорида, винилиденхлорида и метакрилонитрила; из сополимеров винилиденхлорида и винилхлорида, из полиамидов, полиуретанов, полиаминотриазолов, полиэтилентерефталата или полистирола. Термопластичное в-во может содержать пластификатор.

А. Волохина

13198 П. Получение легко окрашиваемых изделий из полиакрилонитрила и его сополимеров. Г у м б о л ь д (Verfahren zur Herstellung leicht anfärbbarer geformter Gebilde aus Mischpolymerisaten von Acrylnitril. G u m b o l d t A l b e r t) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 949648, 27.09.56

Сополимеризация акрилонитрила с ненасыщ. эфирами, содержащими подвижной галоид, и последующая их обработка аммиаком или аминами дает возможность получать сополимеры полиакрилонитрила с небольшим содержанием основных групп, придающих способность окрашиваться кислотными красителями. Для сополимеризации с акрилонитрилом можно использовать β-хлорэтил-, γ-бромпропил-, γ-бромпропиламидакрилат и метакрилат; виниловый, аллиловый и металлиловый эфиры хлоруксусной к-ты, винил-β-хлорэтиловый и аллил-γ-бромпропиловый эфиры. При обработке полимеров в р-ре или в изделии аммиаком или аминами изделия из них желтеют. Предлагают сополимер обрабатывать гексаметилентетрамином. Обработка производится после формования волокна и придания ему извитости. Так, напр., штапельное волокно с извитком с элементарным титром 3,2 денье, состоящее из сополимера 91% акрилонитрила и 9% винил-β-хлорэтилового эфира обрабатывают 1,5 часа в кипящем 50%-ном р-ре гексаметилентетрамина (модуль ванны 1 : 40, т-ра 105°). Обработка протекает лучше, если волокно содержит остаточный диметилформамид. Волокно охлаждают, оставляя в р-ре, отжимают на центрифуге, промывают холодной водой и сушат. Обработанное волокно остается белым и может быть окрашено любыми кислотными красителями

А. Пакшвер

13199 П. Эластичная комбинированная ткань и способ ее изготовления. Филд, Михалко (Elastic composite fabrics and process for making same. Feild Theophilus A., Michalko Benjamin) [Union Carbide Canada Ltd]. Канадск. пат. 513531, 7.06.55

Эластичная комбинированная ткань, сохраняющая прочность, эластичность и форму в кипящей воде, получена из нитей на основе ориентированных волокон из сополимера винилхлорида (I) и винилацетата (СВВ), содержащего 80—95% I. Нити из СВВ имеют усадку в кипящей воде ≥ 50%, они связаны с прочными нитями из сополимера I и акрилонитрила (СВА), содержащего 45—80% I с ограниченным удлинением. При изготовлении ткани волокна из СВВ не могут склеиться с нитями из СВА. Волокна из СВВ покрывают пластификатором, не растворяющим полимер при 25° и не пластифицирующим волокна из СВА. Для придания стойкости к кипящей воде ткань в свободном состоянии постепенно нагревают до 100° и общее время нагрева от 70° достаточно для пластификации волокон из СВВ и уменьшения площади ткани на ≥ 50%. После нагревания излишек пластификатора удаляется моющими средствами. Ткань после обработки может растягиваться в одном направлении на ≥100% и быстро восстанавливать на 85% свои размеры, дальнейшая релаксация происходит медленно. Б. Киселев

См. также: Сырье 13010, 13011, 13025, 13207, 13210, 13221, 13266. Концентрирование вязких растворов 13044. Специальные методы исследования волокон 13277

ЦЕЛЛЮЛОЗА И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫЕ. БУМАГА

Редактор *А. П. Хованская*

13200. Гемицеллюлозы различных сортов финской древесины. Густафссон (Suomen puulajien hemiselluloosasta. Gustafsson Charley), Paperi ja puu, 1956, 38, № 9, 383—390 (финск.; рез. англ.)

Хроматографич. изучение продуктов полного гидролиза различных сортов финской древесины (Д) показало содержание в них D-глюкозы, D-маннозы, D-галактозы, D-ксилозы, L-арабинозы; L-рамноза найдена в осине и березе; 4-О-метилглюкуроновая к-та (I), D-глюкуроновая к-та и, вероятно, D-галактуроновая к-та содержатся в обычных сортах Д, содержание углеводов в древесине приведено в сводной таблице. Дана сводка полных анализов сосны, ели и березы. Большая часть, а может быть и все кол-во глюкана Д является целлюлозой (II), остальные полисахариды образуют гемицеллюлозу. Часть маннана Д построена, вероятно, по типу II, другая — построена более сложно и, возможно, содержит разветвленные молекулы, содержащие дополнительно к маннозе, галактозу и глюкозу. Установлено, что значительная часть ксилана Д построена из единиц ксилопиранозы, связанных между собой 4-I β-глюкозидными связями, образующих цепи ксилана, к которым присоединено 2-I глюкозидными связями различное число единиц I, а также (по крайней мере в случае сосны) 3-I связями единицы арабофуранозы. Часть ацетильных групп Д содержится в ксилане. Результаты анализа сосновой сульфитной II, полученной в разных условиях варки, показывают, что при кратковременной варке при высокой т-ре в р-р переходит меньше II и больше гемицеллюлозы, чем при продолжительной варке при низкой т-ре. В сульфитном процессе полисахариды постепенно гидролизуются и в конце концов переходят в р-р. В сульфатном процессе углеводы растворяются в виде полисахаридов и затем разлагаются. Арабан и галактан полностью растворяются при сульфитном процессе в противоположность сульфатному; в последнем полностью растворяются уроновые к-ты из хвойных пород и частично из лиственных, в сульфитном — растворение неполно в обоих случаях. Из уроновых к-т, содержащихся в хим. II, могла быть определена только I, связанная с ксилозой; I обнаружена также в технич. беленой II, следовательно, уроновая к-та содержится главным образом в Д и не образуется в процессе варки или отбелки. Ю. Вендельштейн

13201. Химическое исследование гемицеллюлоз древесины. I. Гемицеллюлоза японского бука. Матида, Инано, Мацумура (Chemical studies on wood hemicelluloses. I. On the hemicellulose of Japanese beech wood. I. Machida Seishi, Inano Mitsumasa, Matsumura Yasuo), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, 30, № 3, 201—202 (англ.)

Исследовано содержание и состав гемицеллюлоз (ГЦ) в воздушно-сухих опилках, в небеленой сульфитной целлюлозе (Ц) и в беленой Ц (в 3-х стадиях отбелки) японского бука (ЯБ) (из Хоккайдо). Холоцеллюлозу выделяли по методу Уайза; 4 *г* холоцеллюлозы обрабатывали 17,5 часа при 20° 72%-ной H_2SO_4, разбавляли водой до 4%-ной конц-ии H_2SO_4, нагревали в кипящей воде, нейтрализовали $BaCO_3$, фильтрат упаривали до 50 *мл* и определяли сахара хроматографией на бумаге; тот же метод применяли для определения состава ГЦ (р-ритель — смесь *н*-бутанола-пиридина-воды, 4 : 1 : 2, обрызгивание кислым фталатом анилина в *н*-бутаноле). Содержание ксилана (I) в древесине ЯБ в 3-й стадии отбелки (3С) падает с 19,7% до 2,8% (так называемый устойчивый I). После варки и отбелки остаются следы маннана (II), присутствующего в древесине ЯБ в кол-ве 0,1%; I и II находятся в аморфной и кристаллич. областях Ц. Арабан (1,0% в древесине) исчезает при варке и отбелке. 4-О-метил-D-глюкуроновая к-та (0,76% в древесине) разрушается в процессе варки (в небеленной Ц остается 0,26%); под действием окислителей вновь образуется D-глюкуроновая к-та (0,58% в 3С). ГЦ древесины ЯБ очень прочно связана с Ц. Н. Эвергетова

13202. Определение скорости проникания жидких сред в древесину при помощи весов с кварцевой спиралью. Часть I. Вода и воздушно-сухая еловая щепа. Параньи, Рабинович. Часть II. Вода и предварительно обработанная еловая щепа. Вудс (Determination of penetration rates of liquid media into wood using a quartz spiral balance. Part I. Water and an air-dry spruce chip. Paranyi N. I., Rabinovitch W. Part II. Water and a pre-treated spruce chip. Woods N. I.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1955, 56, № 3, 163—170; 1956, 57, № 5, 142—151 (англ.)

Увеличение в весе кусочков древесины, в процессе проникания в нее жидкости, определяли путем подвешивания их к спирали весов. Величина проникания зависит от т-ры пропитывающей жидкости и гидростатич. давления на систему. Колебание в величине проникания при применяемом давлении наибольшее при 130°. Предварительная пропарка значительно увеличивает скорость проникания жидкости; продолжительность обработки оказывает больше влияния, чем повышение давления пара. Напр.. время, необходимое для 90% проникания воды при 90°, сокращается с 260 до 16 мин. при предварительном получасовом пропаривании щепы при атмосферном давлении или при трех последовательных 2-мин. давлениях до 3 *ат*. Структура первичных клеточных стенок древесины, обработанной паром, изменяется. Полученные результаты могут быть использованы для увеличения скорости про-

никания щелоков в процессах варки целлюлозы (процесс «Va-purge»). Н. Рудакова

13203. **Изменения в технологии рубки и сортирования рубленой щепы на целлюлозно-бумажном заводе им. Н. Бэлческу. Вишой, Кристя** (O modificare importantă în circuitul tehnologic al tocării lemnului şi sortării tocăturii la fabrica de celuloză şi hîrtie «N. Bălcescu». Vişoiu I., Cristea V.), Celuloză şi Hîrtie, 1957, 6, № 6, 199—202 (рум.; рез. русск., нем., франц., англ.)

13204. **Опыты на целлюлозно-бумажном заводе «Steaua Roşie» по производству древесной массы при увеличенном давлении на дефибрерный камень. Константинеску** (Incercări de fabricare a pastei mecanice cu presiune mărită pe piatra defibratorului la fabrica de celuloză şi hîrtie «Steaua Roşie». Constantinescu Ofelia), Celuloză şi Hîrtie, 1957, 6, № 6, 208—210 (рум.; рез. русск., нем., франц., англ.)

Увеличение давления на камень при использовании трех прессов вместо четырех позволило получить больший выход массы и сократить расход электроэнергии. Отмечается, что в этих условиях следует избегать изменений нагрузок, следить за поверхностью камня и качеством массы. А. Х.

13205. **Производство химической древесной массы из буковой древесины. Дымшиц М. М.,** Бум. пром-сть, 1957, № 7, 17—19

Описана и приведена схема произ-ва хим. древесной массы (ХДМ). Для обработки применяют р-р $NaHSO_3$ (I) и $NaHCO_3$ (II) при соотношении 6:1 и конц-ии ~11% (90 *кг* I и 15 *кг* II на 1 $м^3$ р-ра). Разрывная длина волокна ХДМ 4000—4500 *м*, число двойных перегибов 10 и более. Для получения ХДМ должна быть обеспечена сортировка баланса по влажности и диаметру и его предварительная окорка. Режимы дефибрирования и ковки дефибрерного камня должны быть разработаны. А. Хованская

13206. **Багасса в качестве сырья для бумажного производства. Бисьвас** (Bagasse — a paper making raw material. Biswas B.), Indian Pilp and Paper, 1957, 12, № 1, 65—69 (англ.)

13207. **К вопросу о получении высококачественной вискозной целлюлозы. Комаров Ф. П.,** Бум. пром-сть, 1957, № 8, 2—5

Рассмотрены требования, предъявляемые к небеленой сульфитной целлюлозе, предназначенной для вискозного произ-ва (вязкость, степень полимеризации, жесткость, однородность провара, реакционная способность, поврежденность первичной оболочки). А. Хованская

13208. **Сосновая сульфитная целлюлоза, получаемая Са-бисульфитным способом. Шультен** (Kalsiumbisulfiittimenetelmää käyttäen valmistettu mäntysulfiittimassa. Schulten Kurt), Paperi ja Puu, 1956, 38, № 4a, 181—189 (фин.; рез. англ.)

Предложенный автором способ произ-ва целлюлозы (Ц) по Са-сульфитному методу (S-способ), дающий продукт, превосходящий стандарт целлюлозного з-да Skutskäz в Швеции состоит в механич. и хим. обработке фракции (~30%) сырой сосновой Ц, содержащей узелки, щепу. Фракция полностью разбивается на волокна; содержание смолы уменьшается и после этого ее смешивают с остальной массой, которая была сепарирована, затем Ц всю сортируют и очищают на центриклинере. Этот способ можно применить без особых затрат на любом з-де, работающем по сульфитному способу. Он экономичнее в 3 раза стандартного способа ф-ки Skutskäz. В. Вендельштейн

13209. **Исследование процесса производства вискозных целлюлоз. 2. Различие в свойствах волокнистых фракций сульфитной целлюлозы, отсортированных в лабораторных условиях и в производственных. Сихтола, Сааринен, Вигрен, Улманен, Саксен** (Investigations on the preparation of dissolving pulps. 2. Variations in the properties of fibre fractions from laboratory classification and mill screening of sulphite pulp. Sihtola Hannes, Saarinen Arvi, Wigren Gunnar Ulmanen Tapio, Saxen Erik), Paperi ja puu, 1956, 38, № 4, 221—226 (англ.; рез. финск.)

При сортировании на лабор. оборудовании основные волокнистые фракции сульфитной небеленой еловой целлюлозы (Ц) сходны по своим свойствам, незначительно отличаются по содержанию смолистых, золы, степени разрушения, содержание α-Ц высокое. Качество Ц, отсортированной на центробежной промышленной сортировке, очень высокое (незначительная степень разрушения, низкое содержание смолистых, зольности и тонковолокнистой фракции). Тонковолокнистые фракции содержат много смолистых, золы, отличаются значительной степенью разрушения волокна, низким содержанием α-Ц и плохой белимостью. Свойства фракций Ц являются функцией длины волокна. Часть 1 см. РЖХим, 1957, 17395. Л. Михеева

13210. **О требованиях, предъявляемых к качеству целлюлозы для ацетатного волокна. Арисава, Хатано** (アセテート用パルプに要求される品質について. 有澤幸夫, 簱野晃), 纖維學會誌, Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind., Japan, 1955, 11, № 11, 710—713 (японск.)

13211. **Увеличение выхода целлюлозы. Барроус, Вуд** (Twenty per cent more pulp. Barrows Bertram, Wood Orval), Instrumentation, 1955, 8, № 1, 14 (англ.)

Описана установка автоматически действующей циркуляционной системы для горячей к-ты на двух котлах при получении полуцеллюлозы сульфитным способом; выход увеличивается на 20%, время варки соответственно уменьшается. Получаемый продукт отличается однородностью и лучшим качеством, что обеспечивается непрерывной циркуляцией горячей к-ты через котел, улучшающей распределение в ней тепла и контролем температурного режима. С. Иванов

13212. **О полуцеллюлозе. Таяма** (セミケミカルパルプについて. 田山正雄), 纖維學會誌, Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind., Japan, 1955, 11, № 11, 673—678 (японск.)

13213. **Химия деструкции целлюлозы. Роша** (La chimie des dégradations de la cellulose. Rochas Paul), Bull. Inst. text. France, 1957, № 65, 15—49 (франц.; рез. англ.)

Описана хим. природа целлюлозы (Ц) и три типа ее деструкции: 1) гидролиз к-тами с разрывом ацетальных связей в положениях 1—4 и увеличения числа концевых ацетальноальдегидных групп, 2) окисление (без разрыва макромолекулярных цепей) спиртовых групп до альдегидов, кетонов или к-т и ацетальных групп 1—4 в эфиры и 3) гидролиз щелочами ацетальных групп 1—4, связанных с СО-группами в положении 3, и р-ции Каницарро (также под действием щелочи) с образованием карбоксилов из альдегидных групп. Обычно деструкция Ц протекает одновременно несколькими путями, напр. по схеме 2 и 3 при окислении гипохлоритом Na. Приведены способы определения кислотных, альдегидных (свободных и полуацетальных) и кетонных групп методом с фенилгидразин-*п*-сульфокислотой (I), 1-гидразин-8-окси-3,6-дисульфокислотой нафталина и I с последующей окраской метиленовым голубым. Ю. Вендельштейн

13214. **Исследование целлюлоз, полученных из древесных отходов и отходов льнозаводов. Скригаи**

А. И., Шишко А. М., Жбанков Р. Г., Докл. АН БССР, 1957, 1, № 1, 17—19

Состав и свойства целлюлоз, выделенных из указанных отходов, незначительно отличаются от обычной целлюлозы. А. Х.

13215. **Кривая разбавления, ее использование при регулировании процессов промывки целлюлозы и выпаривании щелоков. Уотерс, Бергстром** (The dilution curve — its use in the correlation of pulp washing and evaporation. Waters H. K., Bergstrom R. E.), Tappi, 1955, 38, № 3, 169—173 (англ.)

13216. **Получение концентрата, содержащего значительное количество органических веществ, из отработанных щелоков путем осаждения. Фрай** (Obţinerea prin precipitare a unui concentrat bogat în substanţe organice din soluţiile reziduale bisulfitice. Fray H.), Celuloză şi hîrtie, 1957, 6, № 1, 22—25 (рум.; рез. русск., нем.)

Осаждение производят $Ca(OH)_2$ под давлением. Полученный концентрат содержит ~60% органич. в-в; его можно использовать в качестве топлива для целлюлозных ф-к и как основы для произ-ва удобрений, пластич. масс. Рекомендуется проведение опытов в полупромышленном масштабе. А. Х.

13217. **Выделение лигнина в процессе производства ванилина из отработанного щелока. Вавжиняк** (Oddzielanie ligniny w procesie produkcji waniliny z ługów pocelulozowych. Wawrzyniak Henryk), Przegl. papiern., 1957, 13, № 8, 249—251 (польск.; рез. русск., англ.)

Проведены в заводских условиях с положительными результатами опыты по выделению в процессе произ-ва ванилина лигнина из кислых р-ров центрифугированием. Отмечается явление хемосорбции ванилина лигнином. А. Х.

13218. **Использование отходов производства целлюлозы в качестве топлива. Кубелка** (Zužitkování odpadních látek jako zdroj paliva. Kubelka Václav), Techn. práca, 1956, 8, № 12, 542—544 (чешск.)

Приведены колич. выходы и анализы сухого остатка сульфатных и сульфитных щелоков чехословацких целлюлозных з-дов. Сжигание их в топках почти полностью может покрыть потребность целлюлозных з-дов в топливе. К. З.

13219. **Сцежи и бассейны для целлюлозно-бумажной промышленности. Дьярмати** (Papír — és cellulózipari kádak. Gyarmati Béla), Papíripar, 1957, 1, № 3—4, 52—57 (венг.; рез. русск., нем.)

Форма сцеж и бассейнов. Расчет лопастей мешалок в бассейнах для промывки целлюлозы. А. Х.

13220. **Быстрый метод определения конца варки и степени жесткости при производстве сульфитной целлюлозы для бумаги. Опреску, Антон** (Metodă rapidă pentru determinarea sfîrşitului fierberii şi gradului de dezincrustare la fabricarea celulozei sulfit-papetare. Oprescu Gh., Anton I.), Celuloză şi Hîrtie, 1957, 6, № 6, 203—207 (рум.; рез. русск., нем., франц., англ.)

Конец варки по бисульфитному способу и степень провара целлюлозы устанавливают определением степени окисления бисульфитного р-ра в варочном котле. А. Х.

13221. **Вопрос качества вискозной целлюлозы. Кирмайер** (Problema calităţii celulozei pentru viscoză. Kirmaier G.), Celuloză şi hîrtie, 1957, 6, № 2, 54—57 (рум.; рез. русск., нем., франц., англ.)

Обсуждены физ.-хим. показатели, характеризующие качество вискозной целлюлозы. Рекомендуется ввести в стандарт метод фильтрации, как метод, характеризующий реакционную способность целлюлозы. А. Х.

13222. **Проблемы объединения энергетического хозяйства крупных целлюлозно-бумажных предприятий с большими системами использования энергии. Роз, Спрингер** (Problems relating to interconnections of large pulp and paper mills with large utility power systems. Rose H. A., Springer H. E.), Tappi, 1955, 38, № 3, 30a, 32a, 36a, 38a, 40a, 42a, 44a, 46a, 48a, 50a, 52a, 54a (англ.)

13223. **Целлюлозно-бумажная промышленность. Беннетт** (Pulp and paper industry. Bennett W. T.), Engng J., 1956, 39, № 4, 396—404 (англ.)

Изложены данные о последних усовершенствованиях процессов и оборудования; рассмотрены мероприятия целесообразному использованию сырья, осуществленные Канадской интернациональной бумажной компанией. М. Белецкая

13224. **Сотрудничество Центрального института целлюлозы и бумаги и сбытовых организаций целлюлозно-бумажной промышленности Финляндии. Лассениус** (Keskuslaboratorio ja paperiteollisuuden myyntiyhdistykset. Lassenius T.), Paperi ja puu, 1956, 38, № 9, 373—374 (финск.; рез. англ.)

13225. **Исследования в бумажной промышленности. Стрейндж** (Research in the paper industry. Strange John G.), Analysts J., 1956, 12, № 3, 64—67 (англ.)

Отмечается значение исследований в указанной пром-сти (произ-во древесной массы, целлюлозы и бумаги), в особенности в области упаковочных бумаг и картонов. М. Белецкая

13226. **Применение радиоизотопов в целлюлозо-бумажном производстве. Келли** (Applications of radioisotopes in the pulp industry. Kelley T. L.), Tappi, 1955, 38, № 3, A135—A137 (англ.)

Обзор. Библ. 10 назв. М. Б.

13227. **Кондиционирование влажности как фактор производительности в бумажной и полиграфической промышленности. Пимон** (Le conditionnement d'humidité, facteur de productivité dans les techniques papetières et graphiques. Pimont Bernard), Papier, carton et cellulose, 1957, 6, № 2, 109—113, 70, 72 (франц.; рез. англ., исп.)

Отмечена важность соблюдения определенных условий влажности (В) в производственных помещениях и приведены примеры влияния В окружающей среды на В бумаги, на скорость хим. р-ций, на хранение материалов и готовых изделий и на состояние рабочих. В окружающей среды особенно влияет на качество работы в процессе офсетной и гелиопечати (фотографирование, проявление, ретушировка, монтаж, копирование, печать и брошюровка). Выпуск бумаги с определенной В целесообразен при условии выпуска ее в водонепроницаемой упаковке и соблюдения определенных условий В в производственных помещениях. Ю. Вендельштейн

13228. **О фракционировании массы при непрерывном размоле в роллах. Рейзиньш Р. Э.** (Frakcionování papíroviny při kontinuálním mletí v holandrech. Rejzin'š R. E.), Papír a celulosa, 1956, 11, № 1, 15—16 (чешск.)

Перевод. См. РЖХим, 1956, 56326.

13229. **Непрерывный размол массы в конических мельницах. Пронин Г. Ф., Суптель П. В.** (Plynulé mletí papíroviny v kuželových mlynech. Pronin G. F., Suptěl P. V.), Papír a celulosa, 1955, 10, № 10, 201—203 (чешск.)

Перевод. См. ГЖХим, 1956, 56326.

13230. **Свойства потока суспензий целлюлозы. Мерли** (An interesting flow property of paper pulp suspensions. Murley R.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1957, 58, № 3, 201—205 (англ.)

На вязкость (В) целлюлозной массы и ее сопротивление при истечении влияют: форма волокон (ВК), их поперечное сечение и отношение длины к диаметру, степень разработки поверхности, гибкость ВК и распределение ВК по длине. В волокнистой суспензии измеряли при 20° методом истечения в стеклянной трубке диам. 7,8 *мм*, соединенной с сосудом. Мерой В служило время истечения 2 *л* суспензии. Установлено, что между В и прочностью бумаги (Б) во влажном состоянии имеется определенная связь — чем выше В, тем прочнее Б во влажном состоянии. Процесс размола ВК, вызывающий фибрилляцию и увеличивающий внешнюю поверхность ВК, повышает В суспензии в большей степени, нежели грубое укорочение ВК при размоле. Этим методом возможно контролировать свойство бумажной массы при размоле при постоянной конц-ии потока. Используя показатель В можно также определить потери на трение при протекании массы в трубопроводах. При определении В методом истечения следует применять трубки малого диаметра для древесной массы и большего — для целлюлозы.

С. Иванов

13231. Характеристика текучести разбавленных волокнистых суспензий. Робертсон, Мейсон (The flow characteristics of dilute fiber suspensions. Robertson A. A., Mason S. G.), Tappi, 1957, 40, № 5, 326—334 (англ.)

Текучесть волокнистой суспензии исследовали в длинной стеклянной трубке с внутренним диам. 22 *мм*. Установлено, что при конц-ии массы свыше 0,2% (в частности, 0,4%) образуются три области потока: ламинарный, смешанный и турбулентный. Смешанная область потока представляет собой переходную форму от ламинарного к турбулентному течению, при этом первый наблюдается в центре трубы, а второй — у стенок. Переходные точки показаны на диаграмме потери напора, нанесенные против скорости потока. Рассмотрены изменения в отношении напора к скорости течения в зависимости от конц-ии и типа массы, характера обработки и наличия добавок. Флокуляция волокнистой массы, измеряемая оптич. методом, находится в соответствии со значениями напора и дает дополнительные сведения о свойствах потока.

С. Иванов

13232. О бактериях и грибках, слизеобразовании и предупредительных мерах против них при переработке волокнистых материалов. Кальтенбах (Über Bakterien- und Pilzarten, Schleimbildung und -verhütung bei der Faserstoff-Verarbeitung. Kaltenbach Josef), Wochenbl. Papierfabr., 1956, 84, № 8, 267—277 (нем.)

13233. Влияние состава смолы на вредносмолистые свойства целлюлозы. Старостенко Н. П., Непенин Н. Н., Лещенко И. Г., Бум. пром-сть, 1957, № 9, 2—5

Выделены смолы из петролейноэфирного, дихлорэтанового и ацетонового экстрактов сульфитной целлюлозы; проведено их разделение на компоненты (смоляные (СК) и жирные (ЖК) к-ты, нейтр. в-ва (НВ)). Проведено искусств. засмоление целлюлозы указанными компонентами и их смесями. Степень вредности смолы находится в зависимости от состава смолы. При содержании СК < 25 и $> 75\%$ смола имеет небольшую «липкость». Комбинация СК с НВ или ЖК сообщает смоле повышенную липкость.

А. Хованская

13234. Статистическое изучение смоляной проклейки при оценке переменных факторов. Зависимость точности определения степени проклейки от концентрации клея и двусторонности бумаги. Вудинг (Statistical studies of rosin sizing evaluation variables: the relation of size test precision to size concentration and two-sidedness. Wooding W. M.), South. Pulp and Paper Manufacturer, 1956, 19, № 7, 39, 40, 42, 44 (англ.)

См. также РЖХим, 1956, 59903.

13235. Поверхностная окраска на бумагоделательной машине. Бут (Coating on the paper machine. Booth G. L.), Paper Mill News, 1957, 80, № 27, 62—64, 66, 68, 80 (англ.)

Отмечается экономичность поверхностной окраски непосредственно на бумагоделательной машине. Описаны применяемые в настоящее время схемы и методы окраски бумаги на бумагоделательной машине.

С. Иванов

13236. Композиция и производство бумаги. Гейзер (La composition et la fabrication du papier. Geiser Willy), TM, 1955, 74, № 3, 197—201 (франц.)

13237. Получение писчей бумаги из частично гидролизованной соломы. Дербенцев Ф. Ф., Полисская-Хейфец П. Б., Сб. тр. Укр. н.-и. ин-т целлюлозн. и бум. пром-сти, 1957, вып. 1, 28—40

Показана принципиальная возможность комплексной переработки соломы на писчую бумагу, отвечающую требованиям стандарта, и на кормовые дрожжи или фурфурол. Приведены условия гидролиза и его результаты (выход редуцирующих в-в 17,1—18,4%, целлолигнина 73,7—74,6%); хим. состав соломы и целлолигнина, режим варки и отбелки, показатели бумаги.

А. Х.

13238. Производство газетной бумаги из древесины лиственных пород. Хейнс (Making newsprint from hardwood. Heins W. M.), Compressed. Air Mag., 1955, 60, № 12, 358—362 (англ.)

Рассмотрены особенности произ-ва газетной бумаги из древесной массы лиственной древесины, а также технология произ-ва из этой древесины древесной массы, целлюлозы и полуцеллюлозы.

М. Белецкая

13239. Использование древесины лиственных пород для производства газетной бумаги. Чидестер (Use of hardwoods in the manufacture of newsprint. Chidester G. H.), Indian Pulp and Paper, 1955, 10, № 1, 47—51 (англ.)

Приведены композиции из хвойной, лиственной древесной массы и целлюлозы, обеспечивающие получение газетной бумаги с удовлетворительными показателями.

М. Белецкая

13240. Химические показатели деструкции пропитанной маслом бумаги, находящейся в электрических приборах. Фабр (Les critères chimiques de dégradation du papier imprégné d'huile dans les appareils électriques. Fabre J.), Rev. gén. électr., 1957, 66, № 1, 17—26 (франц.)

Ухудшение эксплуатационных свойств электротехнич. бумаг предложено оценивать не механич. показателем, а химич., а именно степенью полимеризации по медному и кислотному числам целлюлозного материала. В результате применения этих методов установлено, что на старение бумаги при их эксплуатации влияют т-ра и влажность, а также продукты окисления масла и наличие в нем серы.

М. Нагорский

13241. Примеси железа и меди в конденсаторной бумаге. Голуб Н. В., Бум. пром-сть, 1957, № 7, 8—10

Показано, что в каждом 1 $м^2$ бумаги (Б) найдены десятки вкраплений, которые при окрашивании видны невооруженным глазом. Мелких вкраплений, видимых только под микроскопом, насчитано несколько десятков тысяч в 1 $м^2$. Число вкраплений в Б пропорционально общему содержанию в ней меди. Токопроводящие частицы (железо, медь и их соединения) обнаруживали при помощи прибора типа ТП-1. Они

содержатся только примерно в 10% исследованных Б. Указаны причины накапливания Fe и Cu в Б.

А. Хованская

13242. **Прозрачная картографическая бумага для полевых эскизов. Рачинская** (Papier kartograficzny przezroczysty dla szkiców polowych. Raczyńska Zofia), Przegl. papiern., 1957, 13, № 8, 233—236 (польск.; рез. русск., англ.)

Поверхность бумаги (Б) обрабатывают 1%-ным р-ром стеарата К, что придает ей гидрофобные свойства, не изменяя ее способности к восприятию чернил, туши, карандаша. Проклейка в массе стеаратом К и меламиноформальдегидной смолой уменьшает деформацию Б под влиянием влаги. Описанная проклейка Б проведена также в заводских условиях. А. Х.

13243. **Специальные сорта бумаг и их использование. Берно** (Les papiers traités et leurs utilisations. Bernot André), Papier. carton et cellulose, 1955, 4, № 1, 61—62 (франц.)

Описаны свойства, обработка и применение жироустойчивых, водоустойчивых, антикоррозийных и других спец. бумаг. М. Б.

13244. **Смеси парафина для бумаг с покрытием. Целерынова, Штепек, Трнка** (Nánosy na papír z parafinických směsí. Celerýnova M., Štěpek J., Trnka Mir.), Papír a celulosa, 1957, 12, № 8, 175—178 (чешск.; рез. русск., нем., англ.)

Разработаны составы смесей из парафина, полиэтилена и полиизобутелена для обработки упаковочных бумаг. Покрытия из одного парафина не всегда удовлетворяют требованиям к упаковочным бумагам.

А. Х.

13245. **Некоторые физические и химические свойства крахмалов, применяемых в бумажной промышленности. Гейвер** (Some physical and chemical aspects of starches used in the paper industry. Gaver K. M.), Pulp. and Paper Mag. Canada, 1957, 58, № 3, 241—242, 246 (англ.)

Для рационального использования крахмала (К) и воспроизводимости результатов его применения рекомендуется высушивать К и намачивать его перед варкой; варку К и введение в него добавок проводить в установленных условиях. Ю. В.

13246. **Рост производства упаковочных средств и бумажная промышленность. Часть I. Калкин, Парсонс** (The impact of packaging on the paper industry. Part I. Calkin John B., Parsons John L.), Paper Ind., 1957, 39, № 2, 121—123, 132 (англ.)

Затраты на упаковку в США в 1955 г. возросли до 12 биллионов долларов (из них 8 билл.— на упаковку товаров потребления и 4 — на упаковку промышленных изделий). В связи с этим выработка картонной пром-сти (контейнеры, ящики, коробки) в 1955 г. достигла 14 млн. *т*, увеличившись за последние 8 лет почти на 50%. Рассмотрены различные виды бумажной упаковки, конструкции упаковочной тары, ее произ-во и различные виды бумаги, применяемые для упаковки. С. Иванов

13247. **Битумные эмульсии для производства кровельного картона. Табачник, Тейлер** (Emulsii de bitum pentru industria de carton asfaltat. Tabacinik I., Theiler B.), Celuloză şi hîrtie, 1957, 6, № 1, 31—32 (рум.)

Пропитка волокнистой массы эмульсией битума на холоду с осаждением битума на волокна при помощи электролита $Al_2(SO_4)_3$ по сравнению с пропиткой и покрытием готового картона в битумной ванне при 180° дает равномерное распределение битума и сохраняет прочность картона. Метод рекомендован для внедрения. Г. Маркус

13248. **Факторы, обусловливающие качество печати на ящичном картоне. Льюи** (Some factors involved in the printing of boxboard. Luey A. T.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1956, 57, № 7, 137—138 (англ.)

Качество печати на ящичном картоне может быть улучшено путем увеличения микро- и макрогладкости его поверхности (разработка волокна, добавление в композицию картона коротковолокнистой массы или наполнителя и каландрирование), подбора соответствующих консистенций печатной краски и давлений, применяемых при печатании. Толщина пленки краски при печатании на ящичном картоне должна быть ~0,00762 *см*. М. Белецкая

13249. **Влияние термообработки на свойства картона. Китахара, Фукухара** (硬質纖維板の熱處理効果について. 第I報. 北原覺一, 福原敬彥), 日本林學會誌, Нихон рингаккайси, J. Japan Forest. Soc., № 5, 187—191 (японск.; рез. англ.)

Исследованы 3 сорта картона, изготовленного из волокна, полученного при различных условиях варки. Переменными величинами были: т-ра обработки и содержание влаги в картоне перед термообработкой. Влияние условий термообработки на механич. прочность картона устанавливали по его сопротивлению изгибу (динамич. и статич.). При обработке при 200° уменьшается прочность картона. Максим. величины модуля изгиба Юнга и модуля статич. разрыва наблюдаются у картона, обработанного при 175°. У картона, содержащего много влаги перед его термообработкой, снижается модуль изгиба Юнга и модуль разрыва (статич.). М. Белецкая

13250. **Грубая очистка макулатурной и тряпичной массы на вибрационном сучколовителе. Гостев П. И.** В сб.: Бумагодел. машиностроение. Вып. 4, М.—Л., Машгиз, 1955, 133—136

13251. **Новые конструкции вибрационных сортировок-узлоловителей. Ванчаков В. М., Добровольский П. П.** В сб.: Бумагодел. машиностроение. Вып. 4, М.— Л., Машгиз, 1955, 97—132

13252. **Исследование работы центробежных насосов при перекачивании бумажной массы. Волков Л. Е., Смирнов К. А.** В сб.: Бумагодел. машиностроение. Вып. 4. М.— Л., Машгиз, 1955, 143—151

13253. **Новый агрегат для размола — супратонатор. Шкрабак** (Nový mleci agregát — supratonátor. Škrabák Michal), Papír a cellulosa, 1955, 10, № 8, 151—153 (словац.)

Приведены схемы и описано устройство и работа аппарата для размола целлюлозной массы. Супратонатор работает с конц-ией массы 1,8—8% при производительности 500—4 000 *кг/час*, скорости 3 000—4 000 об/мин и расходе энергии 1—1,3 *квт-ч* на 100 *кг* сухого в-ва (вальцовый рафинер требует 2,5—2,8 *квт-ч*, а конусная мельница 2,2—2,6 *квт-ч*). Масса не должна содержать металлич. или иных тяжелых загрязнений.

З. Бобырь

13254. **Турбатор. Свобода** (Turbátor. Svoboda I.), Papír a celulosa, 1957, 12, № 8, 167—169 (словацк.; рез. русск., нем., англ.)

Турбатор — новая машина для разбивания волокна и узелков целлюлозы. Рассмотрены ее преимущества и рентабельность. А. Х.

13255. **Сушка на картоноделательных машинах. Норман** (Drying on board machines. Norman N. E.), Proc. Austral. Pulp and Paper Ind. Techn. Assoc., 1956, 10, 132—142, Discuss., 142—149 (англ.)

13256. **Бумагоделательная машина для выработки мешочной и оберточной бумаги. Пестриков В. М.** В сб.: Бумагодел. машиностроение. Вып. 4. М.— Л., Машгиз, 1955, 152—155

13257. **Новая двухсеточная машина для выработки кабельной и патронной бумаги. Левинсон А. М., Сумм В. М.** В сб.: Бумагодел. машиностроение. Вып. 4, М.— Л., Машгиз, 1955, 156—163

13258. Валы, закрепленные посередине и их применение в бумагоделательных и отделочных машинах. Эйдлин И. Я. В сб.: Бумагодел. машиностроение. Вып. 4, М.— Л., Машгиз, 1955, 47—82

13259. Метод вычисления стоимости сушильных сукон. Рас (Une méthode de calcul du prix des feutres sécheurs. Race E.), Papier, carton et cellulose, 1955, 4, № 2, 77—78 (франц.), 78 (англ.)

Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 49721.

13260. Контрольно-измерительные приборы в бумажной промышленности. Хейуорд (Instrumentation in the paper industry. Hayward F. W.), Trans. Soc. Instrum. Technol., 1955, 7, № 1, 19—31 (англ.)

13261. Контрольно-измерительные приборы в бумажной промышленности. Болс (Instrumentation in the paper industries. Balls B. W.), World's Paper Trade Rev., 1957, 147, № 24, 1932, 1934, 1936, 1938 (англ.)

Показано значение и экономич. выгоды автоматич. контрольно-измерительных и регулирующих аппаратов для бумажного произ-ва (регулирование конц-ии массы и влажности полотна). С. Иванов

13262. Прибор для измерения водопаропроницаемости упаковочных материалов. Темплин, Кауфман, Кейпелл (Apparatus for measurement of the water vapor permeability of packaging materials. Tamplin P. P., Kaufman I. I., Capele R. G.), Tappi, 1955, 38, № 2, 120—121 (англ.)

13263. Микроскопические исследования бумаги с покрытием из синтетических смол. Шох (Mikroskopische Untersuchungen an kunstoffbeschichteten Papieren. Schoch Walter), Das Papier, 1956, 10, № 19—20, 447—453 (нем.; рез. англ., франц.)

Для определения качества указанной бумаги производили микроскопич. исследование окрашенных метиленовой голубой срезов пленки, отделенной погружением в медно-аммиачный р-р (13 *г* Cu и 200 *г* NH_3 в 1 *л* р-ра) на 1—12 час. для размягчения целлюлозы. Исследовали поперечные срезы бумаги вместе с покрытием. Описана методика изготовления препаратов. Н. Рудаков

13264. Производственный контроль степени белизны. Опыт работы с приборами, не соответствующими требованиям стандарта ТАППИ «Т 452 т-48». Кларк, Эйкен (Mill brightness control. Experience with instruments not conforming to TAPPI standard T 452 m-48. Clark Richard, Aiken Wm. H.), Tappi, 1956, 39, № 5, 330—340 (англ.)

Обследована точность работы 4 электрорефрактометров, одного денсихрона (модель 150-S) и 28 фотометров и воспроизводимость результатов, получаемых при определении ими степени белизны (Б) наполненных картонов. Исследованы факторы, обусловливающие работу приборов (цвет, лоск и шероховатость поверхности картона; старение эталона; чувствительность фотоэлемента). Описан разработанный институтом химии бумаги метод калибрования нестандартных приборов для определения Б на произ-ве. Калибрование шкалы нестандартных приборов, используемых ф-ками для определения Б картона, следует производить по эталонным образцам картона желаемого качества. М. Белецкая

13265 П. Усовершенствования в процессе отбелки древесной целлюлозы. Бак (Perfectionnements apportés aux procédés pour le blanchiment de la pâte à bois. Back Ernst Ludvig) [Berol-Aktiebolag]. Франц. пат. 1111954, 7.03.56

Целлюлозную массу (Ц) до и (или) вовремя отбелки р-рами, содержащими ионы Ca или другого щел.-зем. металла (в стадии следующей за щел. обработкой), обрабатывают не более, чем 0,2% на сухой вес Ц (0,001—0,1%), поверхностноактивным в-вом, преимущественно не ионогенным, диспергирующим Ca-мыла, напр. продуктами взаимодействия окиси алкилена (предпочтительно окиси этилена) с жирными спиртами, аминами, к-тами, алкилфенолами или алкилнафтолами в качестве гидрофобной компоненты. Патентуются также применение, аппаратура, оборудование по указанному способу и получаемая отбеленная Ц. Примеры: а) сосновую сульфитную целлюлозу отбеливают на установке с суточной производительностью 200 *т* в три ступени (хлорирование, обработка щелочью и гипохлоритом), отбеливающие агенты смешивают сначала на холоду с 3,5%-ной суспензией Ц в один прием, после чего твердые в-ва отделяют от воды и окончательно отбеливают в 6 параллельно соединенных чанах (с соответствующей загрузкой каждого по 15 *т* с содержанием твердых в-в 7%), в отбельные чаны вводят во время их наполнения на 1 *т* сухой массы 0,5 *кг* диспергирующего в-ва (ДВ) (считая на 100%-ное Ca-мыло) в виде продукта взаимодействия олеинового спирта с окисью этилена. Отбелку проводят без буфера при 35°. Добавление ДВ производят после очистки установки. После отбелки проводят контроль обработки путем подсчета пятен величиной более 0,5 *мм*² в беленом материале, причем оказывается, что число смолистых пятен в среднем уменьшается до 10% первоначального кол-ва, а по отношению к общему числу пятен уменьшается с ... до 5%. После 3-месячной работы установки не наблюдается смолистых отложений, в то время как без применения ДВ отбельные чаны нуждаются в очистке каждые 3 недели. В других примерах описаны варианты способа применительно к отбелке осиновой сульфитной Ц, березовой сульфатной Ц (отбеливаемой в 5 стадий), с применением в качестве ДВ алкилсульфатов и продукта конденсации окиси этилена и жидкой смолы, в забуференной (pH 8,2—8,5) и незабуференной среде с результатами, аналогичными указанным в примере «а». Ю. Вендельштейн

13266 П. Способ получения эфиров целлюлозы. Энгельман (Verfahren zur Herstellung von Celluloseestern. Engelmann Hermann) [Lonza-Werke Elektrochemische Fabriken G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 952082, 8.11.56

При получении эфиров целлюлозы (Ц) органич. к-т из предварительно обработанной Ц при помощи смесей ангидридов жирных к-т, хлорированных углеводородов и $HClO_4$ (I) применяют в качестве катализатора небольшие кол-ва HCl (II), но в отсутствии $ZnCl_2$ этерификацию можно проводить непрерывно в шнековом прессе (ШП). В этих условиях время процесса сокращается; получаются прозрачные и высоковязкие р-ры эфиров Ц, уменьшается опасность коррозии аппаратуры и процесс может быть прерван без потерь больших кол-в загруженных материалов. Примеры: а) 100 ч. Ц, предварительно обработанной в вращающемся барабане при 50° 20—30 ч. лед. CH_3COOH, обрабатывают при хорошем охлаждении и перемешивании, напр. в ШП, охлажденной до 0° смесью 300 ч. уксусного ангидрида (III), 300—400 ч. хлф., метилен- или этиленхлорида или их смесей, содержащих 0,1—0,2% I и 1—2 ч. II; через 1—10 мин. т-ра поднимается до 40—45°, реакционная масса начинает переходить в р-р; после охлаждения в течение 3—5 мин. до 2... и размешивания 30—60 мин. осаждают водой триацетат Ц или добавляют 100 ч. 50%-ной CH_3COOH и омыляют до образования растворимого в ацетоне ацетата. При получении эфиров (однородных или смешанных) высших гомологов CH_3COOH, напр. пропионовой, масляной, кротоновой, применяют вместо III соответствующие ангидриды, причем предварительно обра...

танную Ц пропитывают избытком этерифицирующей смеси, избыток удаляют прессованием и далее обрабатывают как указано выше. б) Аналогично «а» 100 ч. Ц этерифицируют смесью 265 ч. кротонового ангидрида, 200 ч. III, 535 ч. метиленхлорида, содержащего 0,1—0,2% I, и 1—2 ч. II и получают ацеткротонат Ц, дающий в ацетоне прозрачные и высоковязкие р-ры. При непрерывном способе работы в головной части ШП устанавливают донное сито, через которое отпрессовывают избыток этерифицирующей смеси и возвращают последнюю в процесс. Ю. Вендельштейн

13267 П. **Способ ускорения поглощения воды способными набухать в воде производными целлюлозы.** Бастиан (Verfahren zur Beschleunigung der Wasseraufnahme von in Wasser quellfähigen Cellulosederivaten. Bastian Erich A.). Пат. ФРГ 962747, 25.04.57

Поглощение воды способными набухать производными целлюлозы, напр. метилцеллюлозой (I) или карбоксиметилцеллюлозой (II), ускоряют добавлением к последним соединений гуминовой к-ты, особенно ее щел. солей; они не только сокращают время набухания, но и обеспечивают равномерность набухания без образования комьев. Примеры: смесь 98 *кг* II и 2 *кг* гумата Na, внесенная в водн. среду при pH 7, полностью набухает в течение 20 час.; для полного набухания II в тех же условиях, но без добавления гумата требуется 45 час. В приведенных условиях аналогично ведет себя I. Полнота и равномерность набухания I особенно важны при применении I для очистки буров (в нефтяной пром-сти) и в качестве связывающего в-ва при изготовлении форм для литья. Ю. Вендельштейн

13268 П. **Способ получения нитроцеллюлозы.** Тиниус (Verfahren zur Herstellung von Nitrocellulose. Thinius Kurt). Пат. ГДР 11891, 26.07.56

Нитроцеллюлозу (НЦ) с заранее определенным содержанием N получают этерификацией природной или регенерированной целлюлозы (Ц) высококонцентрированной HNO_3 (I), разбавленной двумя жидкими органич. в-вами, из которых одно сдвигает равновесие в сторону превращения ее в псевдо-, а другое — в ациформу. Пример. 1 ч. Ц обрабатывают в течение 15 мин. при т-ре $\sim 20°$ 40 ч. нитрующей смеси, состоящей из 35% конц. I (99%) и 65% смеси из 25% изобутирона (дипропилкетон) и 75% CH_2Cl_2. В результате получают НЦ, содержащую 8—9% N. Если для этерификации Ц взять 35% I и 65% CH_2CH_2, то получится НЦ с содержанием N $\sim$ 12,5%. В случае применения в качестве разбавителя только изобутирона этерификации Ц не происходит. М. Фишбейн

13269 П. **Способ ацетилирования бумаг.** Беше (Verfahren zum Acetylieren von Papieren. Bösche Hermann) [Siemens-Schuckertwerke A.-G.]. Пат. ФРГ 939127, 16.02.56

В указанном процессе в качестве катализатора взамен к-т или солей тяжелых металлов применяют хлоргидрат пиридина (I), растворенный в кол-ве $\sim$1% в уксусном ангидриде. Пример: I, полученный пропусканием HCl в пиридин, растворяют в уксусном ангидриде ($\sim$1%); р-р прокачивают насосом через ацетилируемый материал в замкнутом сосуде, нагревая до т-ры кипения, для снижения которой в аппарате понижают давл. После введения $\sim$30% ацетильных групп ацетилирующую жидкость отделяют центрифугированием или нагреванием в вакууме и многократно используют, добавляя небольшое кол-во свежего I. Ю. Вендельштейн

13270 П. **Способ изготовления состава для покрытия бумаги.** Стивенсон (Process of preparing paper coating composition. Stevens Gilbert) [Minnesota and Ontario Paper Co.]. Пат. США 2717213, 6.09.55

Для изготовления состава для покрытия бумаги смешивают природный крахмал, минер. пигмент и воду и непрерывным потоком пропускают через зону диспергирования, нагревания, добавляют фермент, после чего суспензия в ограниченном слое при энергичном перемешивании проходит через вторую зону нагревания для превращения крахмала и, наконец, через зону инактивации энзима. Содержание твердых в-в в готовой суспензии $\geqslant$50%. Г. Брахман

См. также: Биосинтез целлюлоз 4519Бх, 4920Бх. Влияние щелоч. обработки на реакцион. способность целлюлозы 13170. Этерификация лигноцеллюлоз 13032. Получение фенилоксиэтилцеллюлоз 13402. Применение производных целлюлоз 10770, 12257. Сульфат целлюлозные экстракты в инсектицидных смесях 12341. Распределение лигносульфонатов по фракциям с разным молекулярным весом 13407. Физ.-хим. методы при анализе сульфатных щелоков 11034. Спектрофотометрич. анализ целлюлозы 11082. Определение ацетил. групп в пектине 11083. Бум. пром-сть в СССР 10237. Микроструктура искусств. кожи типа картона 13355

КРАШЕНИЕ И ХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Редакторы *К. М. Маркузе, А. И. Матецкий*

13271. **Новые свойства хлопка, достигаемые в результате химических обработок.**— (Nuove proprietà del cotone per mezzo di procedimenti chimici.—), Tinctoria, 1956, 53, № 4, 142—148 (итал.)

Действие на целлюлозу хлопка, напр. едкого натра, хромата свинца, уксусного ангидрида, аминоэтилсерной к-ты, монохлоруксусной к-ты, акрилонитрила, бромформаллилфосфата и других вызывает изменение ряда свойств изделий (повышение удлинения, эластических свойств, адгезии, теплостойкости, хим. активности, устойчивости к инсоляции и к окислителям, растворимости в воде (напр., в случае карбоксиметилцеллюлозы), огнеупорности, противогнилостных свойств, а также блеска, коэф. трения, диэлектрич. свойств, гидрофобности, способности к драпированию, несминаемости, незагрязняемости). Выявлено влияние на проявление новых свойств отдельных вводимых в молекулу целлюлозы заместителей (групп: метил, этил, бензил, лаурил, стеарил и др.), а также природы и кол-ва поперечных связей, изменения кристалличности и степени ассоциации цепей декристаллизованного хлопка. Д. Кантер

13272. **Частичное ацетилирование и цианоэтилирование хлопка.** Фрёлих (Die teilweise Azetylierung und Cyanoäthylierung von Baumwolle. Fröhlich H. G.), Z. ges. Textilind., 1956, 58, № 13, 509—515 (нем.)

Недостатки хлопка — малая устойчивость к действию бактерий, плесени, высокой т-ры, света и погоды устраняются в результате ацетилирования (содержание ацетильных групп 20—22%) или цианоэтилирования (содержание N 4—5% и 9—12%). Одновременно изменяется ряд хим. и физ. свойств получаемых волокон сравнительно с исходными. Способность к окрашиванию цианоэтилированного хлопка повышается без снижения прочности окраски. При установлении режимов применяемых обработок следует учитывать, что нитрильные группы в кислой и щел. средах (особенно при высокой т-ре) гидролизуются с образованием карбоксильных групп. П. Морыганов

13273. Волокна рами. Балли (Die Ramiepflanze und ihre Faser. Bally W.), Ciba-Rundschau, 1957, № 132, 13—20 (нем.)

Содержание целлюлозы в исходных волокнах рами (Р) 75—80%; оно увеличивается после дегумирования до 85% и после беления до 99—99,5% (97% α- и 2,55% β-целлюлозы и 0,15% зольных в-в). Рентгенограммы Р типичны для чистой целлюлозы и указывают на ее высокую кристалличность. Электрономикроскопич. исследования установили наличие микрофибрилл длиной 173—203 А и толщиной 30 А. Выявлена также очень высокая степень полимеризации целлюлозы Р, обусловливающая высокую прочность волокна. Волокна Р устойчивы к действию микроорганизмов, а также слабых к-т при умеренной т-ре. В кипящих р-рах к-т происходит гидролиз и снижение прочности. NaOH, а также конц. минер. к-ты на холоду оказывают мерсеризующее действие.

А. Матецкий

13274. Беление джутовых волокон с помощью свободных радикалов. Палит (Free radical bleaching of jute fibres. Palit Santi R.), Sci. and Culture, 1957, 22, № 12, 688 (англ.)

Способ отбелки джутовых волокон перманганатом калия является примером р-ции, в которой активные промежуточные продукты представляют собой свободные радикалы. Волокна джута погружают в 0,1 н. р-р $KMnO_4$, в котором они пропитываются в течение 1 часа. Затем волокна отжимают, промывают, обрабатывают при подогревании 0,1 н. р-ром щавелевой к-ты, подкисленным 1% фосфорной к-ты до исчезновении цвета перманганата, промывают и сушат. Волокна получаются блестящими, мягкими наощупь, с бледно-золотистым оттенком. Прочность волокон снижается в меньшей степени, чем при обычных способах беления.

С. Светов

13275. Действие нагревания на шерсть. Мартен, Спикман (Action of heat on wool. Marten J., Speakman J. B.), Chemistry and Industry, 1957, № 27, 955 (англ.)

Изменения цвета и разрушения шерсти (Ш) под действием т-ры $> 150°$ сокращают сроки службы ряда технич. тканей. Выявлено, что обработка Ш малеиновым ангидридом (I) предотвращает подобные изменения. Это подтверждается сравнительными данными растворимости в NaOH (13,3% и 0,7%) и в р-ре мочевины и $NaHSO_3$ (13,9% и 7,9%) соответственно для образцов исходной и обработанной Ш после их прогрева при 150° в течение 24 час. в атмосфере сухого азота. Подобного эффекта не наблюдается при применении для обработки Ш янтарного ангидрида. Действие на Ш I приводит к созданию новых поперечных связей при р-ции с тиолевыми соединениями, образующимися в результате разрыва дисульфидных связей, вызываемого нагреванием.

А. Матецкий

13276. Влияние на свойства волокон шерсти обработки паром. Николс (The effect of steam on wool fibre properties. Nicholls C. H.), Austral. J. Appl. Sci., 1956, 7, № 4, 365—370 (англ.)

Лабораторные исследования 3 образцов шерсти (Ш), характеризуемых значениями pH 4,0; 7,5 и 9,8 после обработки их паром т-ры от 100° до 117° при длительности от 15 до 120 мин. (динамометрирование, сопротивление истиранию, содержание дисульфидной серы, растворимость в щелочи), показали, что степень разрушения Ш паром, вызывающим разрыв дисульфидных связей, зависит от величины pH Ш. Так, обработка паром т-ры 117° при длительности до 60 мин. не отражается на свойствах Ш с кислой р-цией. При наличии на Ш остатков щелочи действие пара даже т-ры 100° вызывает значительное разрушение. Это указывает на необходимость исключения щел. обработок для Ш, подвергаемой в последующих процессах действию пара, и на целесообразность замены мойки по мыльно-щел. способу экстрагированием органич. р-рителями.

А. Матецкий

13277. Смешанные изделия из шерсти и искусственных волокон. Сообщение 2. Определение содержания шерсти в смешанной пряже из шерсти, полиамидных, полиакрилнитрильных и полиэфирных волокон. Сообщение 3. Результаты испытаний смешанной пряжи из шерсти и синтетических волокон на загниваемость. Сообщение 4. Растворимость в щелочи и в кислотах смешанной пряжи из шерсти и синтетических волокон. Сообщение 5. Термоустойчивость пряжи из смесей шерсти и синтетических волокон. Сообщение 6. Действие света и погоды на пряжу из смесей шерсти и синтетических волокон. Сообщение 7. Способность к свойлачиванию и усадке смешанной пряжи из шерсти и синтетических волокон. Цан, Крацш (Über Mischgespinste aus Wolle und Chemiefasern. 2. Mitt. Zur Bestimmung des Wollanteils in Hischgarnen aus Wolle, Polyamid-, Polyacrylnitril- und Polyesterfasern. 3. Mitt. Das Verhalten von Mischgarnen aus Wolle und synthetischen Fasern im Erdvergrabungsversuch. 4. Mitt. Alkali- und Säurelöslichkeit von Mischgarnen aus Wolle und synthetischen Fasern. 5. Mitt. Zur Thermostabilität von Mischgarnen aus Wolle und synthetischen Fasern. 6. Mitt. Bewetterung von Mischgarnen aus Wolle und synthetischen Fasern. 7. Mitt. Filz- und Schrumpfungsvermögen von Mischgarnen aus Wolle und synthetischen Fasern. Zahn H., Kratzsch E.), Melliand Textilber., 1956, 37, № 2, 177—184; № 3, 286—289; № 7, 818—821; № 9, 1059—1064; 1957, 38, № 4, 423—426; № 5, 559—563 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

В 1-й части работы (см. РЖХим, 1956, 6520) описаны смеси шерсти (Ш) с гидратцеллюлозными волокнами, во 2-й части исследованы методы определения содержания Ш в других смесях при применении для растворения соответствующих компонентов смесей — KOH, HCOOH, диметилформамида, смеси р-рителя сезолван NK. Установлено, что метод, основанный на растворении Ш действием кипящего 2,5%-ного р-ра KOH, пригоден в качестве стандартного для смесей Ш со всеми хим. волокнами. Приведены определенные экспериментально и расчетным путем поправочные коэф. для смесей при различных колич. соотношениях компонентов с учетом значительных отличий в их гигроскопичности. Проведенные в 3-й части работы испытания (закапывание образцов в землю и выдерживание в течение различных сроков до 150 дней), показали, что введение в смеси с Ш полиамидных (перлон) (Па), полиакрилнитрильных (дралон) (Пан) и полиэфирных (диолен) (Пэ) волокон, отличающихся высокой устойчивостью к действию вызывающих гниение микроорганизмов, влияет на соответствующие свойства смешанных изделий лишь пропорционально удельному содержанию каждого компонента. Результаты 4-й части работы показывают, что испытания на растворимость в щелочи (0,1 н. NaOH, 65°, 1 час) и в к-те (4,5 н. HCl, 65°, 1 час) применимы для оценки степени повреждений Ш, а также относительного содержания компонентов в смешанной пряже с содержанием синтетич. волокон, не растворимых в применяемых для испытания реагентах (NaOH для всех синтетич. волокон, HCl для всех волокон, помимо Па). 5-я часть работы установила на основании динамометрич. испытаний и определения растворимости в щелочи образцов пряжи до и после термич. обработки при 120—160° в течение 2—16 час., что смеси Ш с ... обнаруживают после нагревания снижение прочности и удлинения, а также повышение растворимости

в щелочи, возрастающие по мере повышения т-ры и увеличения длительности обработки. Смеси Ш с Пан проявляют незначительную потерю прочности и повышение удлинения, а также увеличение растворимости в щелочи (лишь за счет содержащейся в смеси Ш). Наиболее устойчивы смеси Ш с Пэ (лишь незначительное повышение удлинения). В 6-й части выявлено, что смешанная пряжа с преимущественным содержанием Ш под действием света и погоды разрушается значительно. Пряжа с содержанием Па и Пэ теряет в результате указанного действия до 50% исходной прочности, а пряжа с содержанием Пан оказывается наиболее устойчивой. 7-я часть работы выявила значительное снижение способности к свойлачиванию смесей шерсти с синтетич. волокнами, проявляемое в относительно меньшей степени для смесей с содержанием Па. Для устранения свойлачиваемости и усадки требуется введение в смесь 40—60% синтетич. волокон. А. Матецкий

13278. Отложение полиакрилонитрила в шерсти. Часть II. Свойства шерсти, содержащей внутренние отложения полиакрилонитрила. Валентайн (The deposition of polyacrylonitrile in wool. Part II — Properties of wool containing internal deposits of polyacrylonitrile. Valentine L.), J. Text. Inst. Trans., 1956, **47**, № 1, T1—T15 (англ.)

Шерсть (Ш), содержащая внутренние отложения полиакрилонитрила (П) в результате соответствующей обработки, обнаруживает повышенную устойчивость к действию, напр. Na_2S, а также NH_4OH (после предварительной обработки надуксусной к-той) и характеризуется слабыми проявлениями р-ции Аллвердена. Упругие свойства Ш практически не изменяются; сопротивление истиранию незначительно повышается; влагосодержание снижается. Достигается значительное снижение валкоспособности Ш (напр., до 3% у Ш, содержащей 20% П, вместо 30% у исходной Ш). Такие значительные изменения свойств указывают на вероятность хим. взаимодействия между Ш и П («сшивка»). Часть I см. РЖХим, 1956, 69610. А. Матецкий

13279. Самовозгорание шерсти. I. Причины самовозгорания новозеландской шерсти. Уокер, Вилльямсон (The spontaneous ignition of wool. I. The causes of spontaneous fires in New Zealand wool. Walker I. K., Williamson H. M.), J. Appl. Chem., 1957, **7**, № 8, 468—480 (англ.)

Лабор. исследования и ознакомление с явлением самовозгорания (С) новозеландской шерсти при ее хранении и перевозках устанавливают, что большинство наблюдавшихся случаев относится к шерсти (Ш), снятой с обрезков шкур животных после спец. ферментативных обработок. С вызывается окислением под действием кислорода воздуха подкожного жира овцы, содержащегося в шерсти указанной разновидности, причем процесс, начинающийся во внутренних участках кипы, получает развитие в результате малой теплопроводности Ш. Тщательная промывка Ш устраняет возможность С. Пока еще не удалось уточнить химизм процесса, а также причины выявленных отличий в склонности к С у отдельных образцов и партий Ш. Существовавшее предположение, относящее С за счет активного присоединения влаги пересушенной Ш и выделяющегося при этом тепла, не подтверждается, так как наблюдаемое в указанных условиях повышение т-ры Ш не превышает 70° и может лишь способствовать уже начавшемуся С, но не вызывать его. А. Матецкий

13280. Исследование показателей, характеризующих влияние на ткани опаливания. — (A study of the scorching characteristics of fabrics. —), Amer. Dyestuff Reporter, 1956, **45**, № 24, P845—P856 (англ.)

Для контроля изменений цвета и структуры текстильных материалов при действии высокой т-ры предложено измерение цветовых различий исходного и обработанного образцов. Исследовано влияние длительности и т-ры нагревания образцов ткани из разных волокон (природных, искусств. и синтетич.) между двумя металлич. поверхностями и на воздухе с помощью спец. прибора. Различие оттенков исходного и нагретого образцов определялось с помощью фотоэлектрич. фотометра Гарднера. Приведены результаты измерений для 16 видов тканей при 149, 185, 218 и 260° и длительности нагревания 2, 5, 10, 20 и 60 мин. Эффект опаливания (побурения) определяется как т-рой, так и длительностью обработки и отчетливо характеризуется колориметрич. показателями. Наибольшие изменения наблюдаются в начальный период нагревания. Они зависят от хим. природы волокна и от состава аппрета в большей мере, чем от физ. структуры ткани. Тенденция к побурению усиливается у волокон в следующей последовательности: ацетилцеллюлоза; природная целлюлоза и полиэфиры; регенерированная целлюлоза; волокна, содержащие азот в молекуле. Побурение усиливается также при наличии на волокне небольших кол-в щелочи и длительном испарении воды на локализованных участках. Частичное ацетилирование хлопка снижает способность к побурению. Л. Беленький

13281. Новые непрерывные методы беления хлоритом тканей врасправку. Шмидт (Neue Wege auf dem Gebiete der Natriumchloritbreitbleiche. Vom diskontinuierlichen Bleichen zur vollkontinuierlichen Arbeitsweise. Schmidt F.), Textil- und Faserstofftechnik, 1956, **6**, № 12, 566—569 (нем.); Melliand Textilber., 1956, **37**, № 8, 943—946 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Для беления хлоритом (I) сконструирована установка фирмы Benteler-Werke AG при широком применении нержавеющей стали марки V4A-экстра для предупреждения коррозии. Установка состоит из: а) загрузочного устройства, обеспечивающего отжим ткани до 60%-ного остаточного влагосодержания; б) проходного аппарата для пропитки ткани р-ром I (pH 3,6—4) с последующим отжимом; в) запаривающей камеры емк. 30 *м* ткани, нагреваемой до 70—75°; г) устройства для накатки горячей ткани на ролики диам. 1500 *мм* и для медленного продвижения этих роликов с общим временем пребывания ткани в накатанном состоянии 4—6 час.; д) 4- или 5-ящичного аппарата для промывки. Разработан также второй способ с применением почти нейтр. р-ров I с добавкой этилтартрата или этиллактата, омыляющихся на ткани при 98—100° и после этого активирующих I. В этих условиях длительность пребывания пропитанной I ткани в нагретом состоянии сокращается с 4—6 час. до 1 часа, что позволяет применять для выдерживания пропитанной ткани шахтные устройства. Кроме того, при более высоких значениях pH уменьшается коррозия оборудования и выделение ClO_2, что делает возможным применение I на установках для перекисного беления без их существенного переоборудования. В. Штуцер

13282. Установка для беления ткани врасправку по непрерывному хлоритному способу. Фогель (Installation de blanchiment au large à la continue. Procédé au chlorite de soude. Vogel Robert B.), Monit. text., 1957, **19**, № 5, 75, 77—78, 81 (франц.)

Установка для беления состоит из ванны для пропитки $NaClO_2$, зрельника, камеры термич. проявления и мойной машины. После пропитки р-ром $NaClO_2$ при $\sim 25°$ и отжима ткань пропускают со скоростью 80 *м/мин* через зрельник (т-ра 70—75°), накатывают

на ролики и переносят в камеру проявления, где выдерживают 4—6 час. при 65—70°, а затем промывают. При необходимости дополнительно обрабатывают H_2O_2 и промывают дважды холодной водой. Установка снабжена автоматич. регуляторами т-ры в зрельнике и термич. камере, прибором для измерения pH, центробежным насосом из спец. нержавеющей стали для подачи белящих р-ров. Расход $NaClO_2$ 0,5—3,5% (от веса ткани). О. Славина

13283. **Беление по непрерывному методу. Пино** (Continuous bleaching goes king-size at Dominion. Pinault Robert W.), Text. World, 1957, 107, № 4, 106—107, 226, 230 (англ.)

Описание нового агрегата для беления хлопчатобумажных тканей по непрерывному методу.

И. Беляков

13284. **Подготовка к крашению и беление смешанных изделий из перлона и целлюлозных волокон. Рёш** (Vorappretur und Bleichen von Textilerzeugnissen aus Perlon/Zellulose-Mischgespinsten. Rösch Günter), Dtsch. Textiltechn., 1957, 7, № 1-2, 130—135 (нем.; рез. русск., англ.)

Опаливание изделий из смешанной пряжи, содержащей целлюлозные волокна и перлон (П), должно проводиться при скорости ⩾60—80 *м/мин*, так как при медленном процессе концы волокон П оплавляются и создают прочно удерживаемые на поверхности коричневые образования. Присутствие П придает изделиям склонность к образованию при варке под давлением заломов. В случае тканей, содержащих ⩽20% П, заломы исправляют горячим каландрированием, а при большем содержании П следует применять варку без давления. Для предупреждения хлорирующего действия на П беление действием NaClO следует вести при pH 10—11 и пониженной т-ре, но особенно рекомендуется применение для беления $NaClO_2$. H_2O_2 в щел. среде разрушает П, так что допустимы лишь кратковременные обработки в кислых р-рах H_2O_2. Для повышения белизны при белении H_2O_2 применяют оптич. белители.

В. Штуцер

13285. **Подбелка тканей из темной шерсти. Кулеба С. И.**, Текстильн. пром-сть, 1957, № 9, 61

Для возможности крашения в светлые цвета тканей из 35% штапельного вискозного волокна и 65% темной шерсти на ф-ке им. 1 декабря разработан способ предварительного беления. Ткань в красильной барке обрабатывают 30 мин. при 40° р-ром смачивателя БН, а затем 30—35 мин. при 55—60° р-ром H_2O_2 (2 *г/л* активного кислорода). А. Матецкий

13286. **Беление найлона. Вильсон** (Ways to bleach nylon. Willson W. S.), Skinner's Silk and Rayon Rec., 1957, 31, № 8, 837—839 (англ.)

Для беления найлона (Н) применяют хлорит Na или надуксусную к-ту. Для смешанных изделий с содержанием обычно небольших кол-в Н беление проводят способами, принятыми для основного компонента смеси. С. Светов

13287. **Мерсеризация пряжи с навоев. Эдельстейн** (Practical warp mercerizing. Edelstein Sidney M.), Text. Inds, 1956, 120, № 4, 147—155 (англ.)

Сопоставление методов мерсеризации (М) пряжи с навоев и в мотках, а также ткани показывает, что М пряжи с навоев эффективна при больших масштабах произ-ва; при небольших партиях пряжи, а также для слабой по прочности пряжи, в случаях, требующих большого ее натяжения, целесообразнее М пряжи в мотках. При использовании современных смачивающих препаратов следует проводить М пряжи в сухом виде. При выборе оборудования для пропитки р-ром NaOH следует исходить из продолжительности пребывания пряжи в р-ре ⩾2—3 мин. при применении 27—30%-ных р-ров NaOH в условиях т-ры ⩽38°. Необходимо обеспечить однородность натяжения отдельных нитей для обеспечения ровноты блеска, прочности, эластичности и способности к восприятию красителей. Промывка пряжи опрыскиванием горячей водой (т-ра ~82°) дает лучшие результаты сравнительно с промывкой в ваннах проходного аппарата. Нейтр-ция остатков NaOH обычно производится слабой H_2SO_4; способ нейтр-ции действием $NaHCO_3$ неэкономичен и вряд ли получит широкое распространение. Наилучший способ промывки после обработки к-той — обрызгивание холодной водой с доведением pH до ⩾ 6,0. Высушивание пряжи ведется в воздушных сушилках. Необходимо обеспечить равномерную сушку по всей длине пряжи, независимо от т-ры сушки. С. Светов

13288. **Влияние водных обработок при различных значениях pH на электростатические свойства шерстяной ленты и на величину вытяжки. Вегенер, Шпренкман** (Der Einfluß wässeriger Flotten von verschiedenen pH-Werten auf das elektrostatische Verhalten von Wollfaserbändern und auf die Verzugscharakteristik. Wegener Walther, Sprenkmann Walther), Melliand Textilber., 1956, 37, № 5, 520—524 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Измерениями электростатич. зарядов в процессе вытягивания шерстяной ленты, доведенной предварительными обработками до различных значений pH, установлено, что партии, характеризуемые значениями pH водн. вытяжек 2—4, обнаруживают относительно меньшие заряды и могут быть подвергнуты, напр., 6-кратной вытяжке, тогда как шел. волокна (pH 8—9) вызывают развитие более высоких зарядов и для них применима лишь 4-кратная вытяжка.

П. Морыганов

13289. **Изучение фиксирования шерстяных тканей. Часть III. Влияние температуры на результаты заварки на крабб-машине. Часть IV. Устойчивость блеска ткани, подвергнутой прессованию в воздушно-сухом состоянии. Окадзима, Иноуэ** (毛織物のパーマネントセットに關する研究. 第3報. の温度とセット効果. 第4報. 風乾布のセットについて。岡島三郎, 井上哲男), 繊維學會誌, Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind., Japan, 1956, 12, № 10, 732—739 (японск.; рез. англ.)

Выполненное на модельной установке исследование заварки на крабб-машине (т-ра 77, 92, и 100°; pH 8,5; 9,2; 9,5) при оценке эффективности обработки по уменьшению блеска ткани после запаривания показало, что повышение т-ры приводит к повышению эффективности фиксирования, а также блеска ткани. Наибольшее фиксирование достигается при 9,2—9,5. Обработка при 100° и более высоких значениях pH вызывает легкое пожелтение ткани. Исследованием блеска ткани установлено, что после прессования в воздушно-сухом состоянии наблюдается временное повышение блеска, теряющееся почти полностью при обработке паром. При влагосодержании > 14%, а также при незначительном содержании щелочи степень блеска остается без изменений. Часть II см. РЖХим, 1957, 52442. А. Матецкий

13290. **Химические основы процессов свойлачивания и валки белковых волокон. Элёд, Мейер** (Über die chemischen Grundlagen der Filz- und Walkvorgänge von Proteinfasern. Elöd E., Meyer Wolfgang), Textil-Praxis, 1956, 11, № 2, 163—170 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Низкая валкоспособность кроличьего и заячьего пуха (П) при сопоставлении с овечьей шерстью связана с менее выраженной чешуйчатостью и извитостью волокон П. Взамен ранее применявшихся для

повышения валкоспособности П протравляющих составов, содержащих H_2O_2 и HNO_3 (еще ранее для этой цели пользовались солями Hg), рекомендуются р-ры H_2O_2 (с содержанием введенной для стабилизации H_3PO_4) и формамида, с последующей сушкой при 150° при использовании ламп ИК-облучения. Лабор. исследованиями выявлена роль формамида в этой смеси и показано, что только при совместном воздействии названных реагентов в составе, напр. (в ч.): H_2O_2 (27%-ной с добавкой 15 *г/л* H_3PO_4) — 1; формамида —1; воды —8, достигается требующийся эффект повышения валкоспособности. Протравленные волокна П обнаруживают повышенные сверхсокращение и способность к извиванию в горячей воде и к восприятию красителей, а также пониженное содержание цистина, что и может быть использовано для косвенной оценки эффективности протравления. Протравление, по-видимому, усиливает проявления исходной неоднородности строения волокон П, что значительно повышает способность к извиванию, связанную с анизотропными р-циями коркового слоя волокон. А. Матецкий

13291. **Ворсование тканей. Хьюэлл** (Raising of textile fabrics. Whewell C. S.), Text. Manufacturer, 1957, 83, № 990, 296 (англ.)

Значительный интерес представляет использование для ворсования новой машины Scholaert с искусств. металлич. ворсовальными шишками. Снижение pH ткани, а также нанесение на нее замасливающих в-в (луброл, сапамин WL) способствуют ворсованию. С. Светов

13292. **Применение комплексообразующих препаратов в крашении шерсти и хлопка. Милсон** (Sequestering agents in wool and cotton dyeing. Millson Henry E.), Amer. Dyestuff Reporter, 1956, 45, № 3, P66—P81 (англ.)

Присутствие в красильном р-ре попадающих из различных источников (вода, рабочие органы машин, красители, хим. материалы и др.) даже незначительных кол-в металлов (М) (напр., хотя бы 1 ч. ионов Fe^{3+} или Al^{3+} на 10 000 000 ч. воды) вызывает искажение оттенков и снижение прочности окраски. При крашении шерсти в этих случаях более резко проявляются обычно наблюдаемые отличия в оттенках и интенсивности окраски верхушечных концов и остальных участков волокон. Это объясняется тем, что как в период роста на овцах, так и при обработке состриженных волокон при взаимодействии с М последний значительно быстрее и в большем кол-ве концентрируется на поврежденных верхушечных участках штапеля. Описанные дефекты могут быть устранены при введении в красильный р-р комплексообразующих соединений (напр., цитратов, оксалатов, тартратов, полифосфатов, гексаметафосфатов). Выпущен также ряд спец. препаратов (трилон B, калекс, секвестрены, версены), в основе которых содержится Na-соль этилендиаминтетрауксусной к-ты (I). Проведен ряд сравнительных опытов крашения шерсти и хлопка красителями кислотными, металлсодержащими, кислотно-хромовыми, прямыми в присутствии и в отсутствие ионов М и I, в результате которых установлено положительное влияние I, обеспечивающего сохранение чистоты оттенка и прочности окрасок. Величину добавки I рекомендуется устанавливать применительно к особенностям красителей и содержанию М в каждом случае. Как правило, достаточно введение 1% от веса окрашиваемого волокна препарата (обычно содержащего 34% I). Следует учитывать, что при применении некоторых металлсодержащих кислотных и прямых красителей может проявиться комплексообразующее действие I и в отношении металла, входящего в молекулу красителя. Для этих красителей особо необходима предварительная лабор. проверка целесообразности применения I и требующегося его кол-ва. Применение I получает большое значение при крашении хлопчатобумажных и вискозных тканей, направляемых на прорезинивание, для которых вследствие отрицательного влияния М, ускоряющих окисление и старение каучуков, установлено миним. допустимое содержание М (напр., для Cu — 0,001%; для Mn — 0,0005%). А. Матецкий

13293. **Применение комплексообразующих препаратов в процессах текстильного производства. Дорсет** (Metal-sequestering agents for assisting textile processing. Dorset B. C. M.), Text. Manufacturer, 1957, 83, № 987, 142—146 (англ.)

При промывке, белении, крашении и аппретировании текстильных изделий рекомендуется применять комплексообразующие препараты (КП), способные связывать ионы двух- и трехвалентных металлов, вызывающих ряд затруднений в названных процессах. К числу КП относятся этилендиаминтетрауксусная к-та и некоторые ее производные. Ca- и Mg-соли ее растворимы в воде, и эти р-ры весьма стойки в широких пределах pH и при высоких т-рах. КП этого типа находят широкое применение для умягчения производственной воды и оказываются значительно эффективнее обычно применяемых для этой цели — гексаметафосфата и тетрапирофосфата Na. С. Светов

13294. **Физико-химические основы облагораживания текстильных материалов. Элёд** (Considérations physico-chimiques dans l'ennoblissement des matières textiles. Elöd E.), Teintex, 1957, 22, № 4, 267—268, 271, 273—274, 277, 279 (франц.)

Обзор (влияние набухания, pH среды, строения красителей, применение интенсификаторов-носителей). Библ. 12 назв. И. Фодиман

13295. **Красильная фабрика Комензе.—** (La tintoria Comense.—), Riv. tessile, 1956, 11, № 2, 157—160 (итал.)

Описана новая красильно-отделочная ф-ка в Италии, расходующая ежегодно 8 000 000 *м*³ воды, 10 000 000 *м*³ газа метана (в качестве горючего) и 5 000 000 *квт/час* электроэнергии, с котельной, производящей — до 40 000 *кг* пара в 1 час. Это предприятие, выполняющее полный цикл отделочных операций (беление, крашение, печатание, аппретирование), вместе с тем специализировано по приданию тканям свойств несминаемости, безусадочности, водоотталкивания, огнеупорности и других. Д. Кантер

13296. **Разделение орсеинов на их компоненты. II. Сообщение об орсеиновых красителях. Муссо** (Die Trennung des Orceins in seine Komponenten. II. Mitteil. Über Orceinfarbstoffe. Musso Hans), Chem. Ber., 1956, 89, № 7, 1659—1673 (нем.)

Путем хроматографич. разделения в колонках показано наличие в орсеине 14 окрашенных компонентов. Разделение осуществлено двумя способами (I и II). По I в качестве р-рителя использован насыщ. 1 н. бутанолом 0,2 *M* буферный р-р фосфата калия (pH 11,75) и в качестве сорбента — порошок целлюлозы (Шлейхер и Шюлль № 123). По II р-рителем служила смесь хлороформа, формамида и пиридина в соотношении 10 : 10 : 2, сорбентом — гель кремнезема. В колонке 0,9 × 25 *см* по I обнаружено шесть основных и три вспомогательные зоны. Их разделение достигнуто р-рами с различным pH. В колонке по II обнаружено 9 зон. Разделение достигнуто вариацией содержания пиридина в р-рителе. Чистые компоненты получены повторной хроматографией по I. Приведены результаты элементарного анализа каждого из 14 компонентов. Сообщение 1 см. РЖХим, 1957, 2197. Л. Беленький

13297. Замена уксуснокислого натра окисью цинка или углекислым кальцием при сочетании азотолов и диазотированных азоаминов. Сюй Жуй-юань, Ван Чжэнь-Хуа (鋅氧粉或碳酸鈣代替顯色液内醋酸鈉法. 徐瑞雲,王振華), 染化, Жаньхуа, 1955, № 1, 21 (кит.)

13298. Крашение нерастворимыми азокрасителями в кофейный цвет. Фу (一種納夫妥咖啡地色. 福), 染化, Жаньхуа, 1955, № 3, 111—112 (кит.)

Описаны режим и рецептура крашения хлопчатобумажных тканей нерастворимыми азокрасителями в кофейный цвет. А. Зоннтаг

13299. К систематике кубовых красителей и способов крашения ими целлюлозных волокон из лейкорастворов, суспензий и растворов сернокислых эфиров лейкосоединений. Вебер (Zur Farbstoff- und Verfahrenssystematik der Zellulosefärbung mit Küpen, Küpenfarbstoffdispersionen und Leukoküpenschwefelsäureestern. Weber Franz), Prakt. Chem., 1956, 7, № 5, 145—148 (нем.)

Обзор способов непрерывного крашения тканей из целлюлозных волокон кубовыми красителями с приложением перечней кубовых красителей и кубозолей. Библ. 8 назв. Л. Беленький

13300. Крашение ткани индантреновым красителем марки 200. Сюй Юн-лин (200 號本光士林布試製經過. 徐永齡), 染化, Жаньхуа, 1955, № 10, 420—421, 428 (кит.)

При крашении в светлые оттенки с применением индантренов синих RSN и GCDN рекомендуется не применять ранее вводившихся добавок ализаринового масла и пербората Na. Лучшие результаты обеспечивает применение Na_2CO_3, NaOH, $Na_2S_2O_4$, Na_3PO_4 и мыла при т-ре крашения 60—62°. Для устранения часто возникающего дефекта окраски в виде красноватых краев следует увеличивать кол-во красильного р-ра в проходном аппарате в целях уменьшения контакта ткани с воздухом и добавлять $Na_2S_2O_4$ частями, в 5 приемов. А. Зоннтаг

13301. Потеря прочности хлопчатобумажной ткани, окрашенной в черный цвет, при длительном хранении.— (關於精元色布貯久脆化問題的研究), 中國紡織, Чжунго фанчжи, 1955, № 8, 33—38 (кит.)

Проведенные исследования показали, что величина потери прочности хлопчатобумажной ткани, окрашенной в черный цвет, при длительном хранении зависит от кол-ва остающихся на ткани после обработок к-ты, а также солей металлов, в частности Cu. Сохранение прочности может быть достигнуто в результате тщательной промывки после крашения, обеспечивающей полноту удаления солей металлов и свободной к-ты. Рекомендуется также в процессе нейтр-ции к-ты проводить промывку водой перед обработкой щелочью во избежание образования на ткани в результате возможного взаимодействия металлов со щелочью трудно растворимых соединений, в дальнейшем вызывающих ослабление ткани. Описаны способы определения зольности и содержания в ткани солей Cu и Cr. А. Зоннтаг

13302. Кислотные красители для шерсти, найлона и шелка, строение и свойства. Арменто (Acid dyes for wool, nylon and silk; structure and properties. W. H. Armento), Canad. Text. J., 1957, 74, № 2, 43—49 (англ.)

13303. Скорость десорбции с шерсти хорошо ровняющих кислотных красителей. Николс (The rates of desorption of leveldyeing acid dyes from wool. Nicholls C. H.), J. Soc. Dyers and Colourists, 1956, 72, № 10, 479—485 (англ.)

Десорбция (Д) хорошо ровняющих красителей (К) с шерсти (Ш) в 0,05 *M* $Na_2B_4O_7$ выражается как линейная зависимость между кол-вом извлеченного К в % от исходного содержания на Ш и $\sqrt{t}$ (t — длительность Д). Угол наклона соответствующей прямой к оси абсцисс определяет величину скорости Д. Величина эта, не зависящая от глубины проникновения К в Ш и скорости перемешивания Ш при Д, но зависящая от т-ры Д, характеризует степень легкости удаления К с Ш. Энергия активации, подсчитанная по графикам зависимости lg скорости Д от абс. т-ры, равна 23 *ккал/моль* для одноосновного и 20 *ккал/моль* для трехосновного К. На скорость Д оказывают влияние условия крашения. Присутствие большого кол-ва электролита в красильном р-ре снижает скорость Д, крашение при т-ре $< 100°$ оказывает противоположное действие. Значительное повышение скорости Д при снижении pH красильного р-ра может служить быстрым и удобным методом оценки степени повреждения Ш в результате кислотного гидролиза. Из К одинаковой основности труднее удаляются К, обладающие большим сродством к Ш. Увеличение основности К ведет к значительному повышению скорости Д. Применяемые в процессах отделки хим. обработки повышают в разной степени скорость Д, особенно после воздействий, вызывающих окисление цистина в цистеиновую к-ту. Блокирование свободных COOH-групп Ш, напр. диазометаном или эпихлоргидрином при pH 4,6, снижает отрицательный заряд Ш в щел. р-ре и в значительной степени уменьшает скорость Д. А. Болденко

13304. Крашение шерстяного волокна и чесаной гребенной ленты кислотными и хромирующими красителями адсорбционным методом. Паничев А. А., Научно-исслед. тр. Центр. н.-и. ин-та шерст. пром-сти, 1957, сб. 12, 111—121

Разработанный адсорбционный способ крашения шерсти бариевыми или магниевыми солями кислотных и кислотно-хромовых красителей сокращает длительность процесса на 25—50% против обычно принятой. В частности обработка при т-ре кипения сокращается вместо обычных 80—100 мин. до 10 и 20 мин. соответственно для светлых и темных расцветок. В результате значительно повышается прочность волокон и готовых изделий, снижается обрывность в прядении и ткачестве, уменьшаются отходы, повышается производительность, достигается экономия пара и электроэнергии. А. Матецкий

13305. Крашение шерсти металлсодержащими (типа 2:1 комплесов) красителями в кислой среде. Касти (Das Färben der Wolle in saurer Flotte mit 2:1 Metallkomplex — Farbstoffen. Casty R.), SVF Fachorgan Textilveredlung, 1956, 11, № 6, 310—311; Textil — Rundschau, 1956, 11, № 6, 328—334 (нем.)

Выпуск спец. выравнивателей (аволана IW, униперола W, цибалановой соли S) для металлсодержащих красителей типа 2:1 комплексов позволил разработать два способа крашения этими красителями в кислой среде. По 1-му из них, основанному на применении к-ты и Na_2SO_4, эти добавки вместе с выравнивателем вводят в красильный р-р совместно в начале процесса. По 2-му способу, характеризуемому применением $(NH_4)_2SO_4$ и последующей добавки к-ты, крашение начинают в присутствии красителя и 5% $(NH_4)_2SO_4$; после 10—20 мин. крашения в кипящем р-ре, не снижая т-ры, вводят совместно выравниватель и к-ту (обычно 5% CH_3COOH 40%-ной). Первый способ несколько проще, так как не требует дополнительных добавок в процессе крашения; он особенно пригоден при крашении в светлые цвета и при использовании красильных аппаратов с недостаточно интенсивной циркуляцией. 2-й способ имеет следующие преимущества: более быстрое достижение ра-

новесия в процессе крашения, что позволяет раньше отбирать образцы, характеризующие конечную окраску; устранение опасности осаждения агломератов, образующихся при взаимодействии красителя с выравнивателем; лучшие результаты при крашении в темные цвета; отсутствие образования пены при введении выравнивателя в кипящий р-р (в отличие от наблюдаемого в условиях пониженной т-ры при 1-м методе). Выявлена также возможность крашения карбонизованной шерсти без предварительной нейтр-ции; для этого содержащую остатки к-ты шерсть обрабатывают цибалановой солью S и NH_4OH до достижения в р-ре pH 5,0, вводят краситель и проводят процесс по-обычному. А. Матецкий

13306. Красители группы вериланов и их применение для крашения шерсти в волокне и в ленте. **Тешанович** (Boje za nečešljanu vunu i kamcug tipa Verilan. Tešanović Gojko), Tekstilna ind., 1956, 4, № 4, 145—146 (серб.)

Выпускаемые в Англии металлсодержащие вериландовые красители аналогичны иргалановым и цибалановым и характеризуются такими же высокими показателями прочности окраски, быстрым выбиранием, легкостью нюансирования. Верилановые красители пригодны для окрашивания шерсти в волокне и ленте (но не пряжи и тканей). Крашение проводят при т-ре $\leqslant$ 90—95° в присутствии $(NH_4)_2SO_4$. З. Бобырь

13307. Крашение ковров. Пино (How one mill dyes quality carpeting. Pinault Robert W.), Text. World, 1957, 107, № 2, 104—105, 236 (англ.)

Шерсть для ковров окрашивают в волокне или в пряже в виде мотков кислотными или кислотнохромовыми красителями (К). Для целлюлозных волокон используют спец. прямые К с последующим упрочнением, для найлона — дисперсные или иргалановые К. Для проклеивания изнанки ковров применяют латекс. О. Славина

13308. Крашение природного шелка сернистыми, индантреновыми и нерастворимыми азо-красителями. Ван Синь-шэн (硫化，士林，納夫妥染料染蠶絲. 王鑫生)，染化， Жаньхуа, 1955, № 10, 442—444 (кит.)

Ввиду разрушения шелка (Ш) в щел. среде необходимо при крашении сернистыми, индантреновыми или нерастворимыми азо-красителями снижать до возможного минимума щелочность р-ров и добавлять в процессе крашения в-ва, предотвращающие повреждение Ш или проводить перед крашением обработку, повышающую устойчивость Ш к щелочи. Для этого применяют CH_2O (или хромовые квасцы). Обработку проводят в течение 10—12 час. при т-ре ~20 р-ром, содержащим 10—20 *мл/л* 40%-ного CH_2O и 2 *мл/л* H_2SO_4 с последующей сушкой при невысокой т-ре. А. Зоннтаг

13309. Крашение полана нерастворимыми азокрасителями, образующимися на волокне. Майзнер, Мазуровский (Barwienie polanu barwnikami azowymi tworzonymi na włóknie. Majzner Józef, Mazurowski Jeremi), Przem. włókienniczy, 1957, 11, № 1, 20—23 (польск.)

Проведено крашение полиамидного волокна полана при использовании азотолов (I) и азоаминов (II) польского и частично германского произ-ва параллельно по 3 методам. Первый метод, основанный на первоначальном нанесении на ткань I с последующим сочетанием с диазотированным II, осуществлялся в 2-х вариантах при пропитке ткани: а) щел. р-ром I и б) суспензией I. При втором методе сначала ткань пропитывали водн. дисперсией или р-ром хлористоводородной соли II, затем проводили диазотирование II на волокне и сочетание действием р-ра I. Третий метод предусматривал одновременную обработку I и II с последующим диазотированием и сочетанием в кислом р-ре $NaNO_2$. Для этого по одному варианту I и II затирали в пасту при добавке спирта, NaOH и горячей воды; наносили пасту на ткань при 70—80° в течение 20 мин. и проводили диазотирование и сочетание в р-ре, содержащем 2 *г/л* $NaNO_2$ и 5 *мл/л* 80%-ной HCOOH при 70—80°. По другому варианту готовили тонкодисперсные суспензии I и II осаждением I из щел. р-ра действием 5%-ной HCl, а II из кислого р-ра хлористоводородной соли — действием 5%-ного NaOH. Затем пропитывали ткань смесью обеих суспензий при соотношении 1 : 1 и диазотировали. Установлено, что по первому методу получаются неинтенсивные, непрочные и тусклые выкраски. Второй метод, в особенности по варианту б, дает хорошие результаты. Третий метод дает также хорошие результаты, причем первый его вариант проще и экономичнее второго, дающего относительно более прочные, яркие, хотя и менее интенсивные окраски. И. Фодиман

13310. Крашение акрилового волокна «орлон» типа 42. Вудсайд (Dyeing of type 42 «Orlon» acrylic fibre. Woodside Glenn E.), Canad. Text. J., 1957, 74, № 12, 63—65 (англ.)

Наряду с крашением в виде пряжи в мотках волокно «орлон» окрашивают и в виде жгута при использовании существующего оборудования.

И. Беляков

13311. Крашение волокон триацетатцеллюлозных и из цианоэтилированной целлюлозы. Вебер (Das Färben von Zellulosetriazetatfasern und Cyanoaethylzellulose. Weber Franz), Prakt. Chem., 1956, 7, № 1, 23—24 (нем.)

Ацетатное волокно с содержанием на 1 глюкозный остаток 2,5 ацетильных группы красят в нейтр. или слабощел. р-ре дисперсными красителями при 80—85°. Для более устойчивых к омылению при нагревании триацетатцеллюлозных волокон (арнел, курилета) т-ру крашения можно повышать до 95—100° при добавке в р-р 3% неканила АС. Цианэтилированный хлопок окрашивается красителями: прямыми, нерастворимыми азо, кубовыми, сернистыми.

П. Морыганов

13312. Дополнительное сообщение об использовании при приготовлении загусток для печатных красок сухого крахмала взамен крахмального клея. — (乾澱粉代替印染膠的補充報導)，染化，Жаньхуа, 1955, № 5, 192—193 (кит.)

Приведены составы загусток с использованием сухого крахмала. А. Зоннтаг

13313. Облагораживание синтетических волокон. Поцца (Les fibres synthétiques et leur ennoblissement. Pozza Girolamo), Rev. text., 1955, 54, № 9, 439—442, № 10, 535—542 (франц.)

Для печатания изделий из полиамидных волокон наибольшее значение получают нерастворимые пигменты. Фиксация красителя (К) на волокне после нанесения печатной краски спец. состава достигается при сушке (60—100°, в процессе которой обеспечивается удаление р-рителей и завершение конденсации связующих в-в. Можно вместе с пигментами вводить в печатную краску индантреновые К, но это повышает себестоимость. В качестве связующих в-в употребляют, напр., смолы: виниловые, акриловые, глифталевые, меламиновые. В качестве катализаторов пользуются солями аммония (фосфат, сульфоцианат, сульфат, тартрат). Добавка спец. препаратов (авессол, персофтал BSL, сапамин WP) сообщает изделиям мягкость. Пигменты переводят с помощью соответствующих аппаратов в тонкодисперсное состояние с размером частиц до 1 μ. Применяемые составы представляют собою эмульсии типа «вода в

масле» или «масло в воде», или водн. дисперсии. Выпускаются спец. К марок: аридай, шердай, андотекс, орема, принтофикс, фиабатекс, акрамин. Д. Кантер

13314. Печатание изделий из полиэфирного волокна терилен. I, II. Торнтон Р. (La stampa del «Terylene» fibra poliestere. I, II. Thornton R.), Tinctoria, 1956, **53**, № 4, 155—159; № 5, 196—202 (итал.)

При печатании изделий из терилена (Т) следует учитывать особенности этого волокна: цилиндрич., блестящую поверхность, стекловидность, отсутствие адгезии красителей (К) и адсорбционной способности по отношению к водн. загусткам. Для снятия электростатич. заряда рекомендуется предварительное плюсование ткани эмульсией замасливателя лубролы W (5 *г/л*), предупреждая возможность образования складок и пятен. Необходим спец. подбор компонентов загустки с учетом гидрофобности Т. Для повышения смачиваемости добавляют к К препарат перминаль КВ. Ввиду замедленной скорости диффузии в Т обычно применяемых К для ацетатного волокна следует: подбирать наиболее быстро диффундирующие К, вызывать изменения внутренней структуры Т, повышающие диффузию, а также создавать соответствующие условия фиксации. Наиболее пригодны К: дюраноловые и дисперсоловые; алциановые; каледоновые и дуриндоновые, а также пигментные типа монастрол прочных синего BV и зеленого GS, характеризуемых отличными показателями прочности к свету. Разработана рецептура вытравок: под бель и цветных. Д. Кантер

13315. Влагопоглощающая способность текстильных волокон и ее значение при химической чистке. Хесс (Le pouvoir d'absorption d'eau des fibres textiles et son importance dans le nettoyage à sec. Hess Richard), Blanch.-teint., 1956, № 40, 62—68 (франц.) Transl.-Der Färber und Chemischreiniger, 1956, mai.

Растворители, применяемые при хим. чистке, извлекают влагу, содержащуюся в текстильных материалах. Кол-во этой влаги определяется (по законам сорбционного равновесия) т-рой и влажностью атмосферы, в которой хранились материалы до чистки. Процесс влагоудаления и образование стабильных, прозрачных водн. эмульсий облегчается добавкой соответствующих «ускорителей» (напр., «бензинового мыла») Л. Беленький

13316. Синтетические смолы и их применение в отделке тканей. Айрольди (Le resine sintetiche e il loro impiego nella finitura dei tessuti. Airoldi Alberto), Laniera, 1956, **70**, № 5—6, 429, 431, 433—435, 437—439, 441, 443 (итал.)

Обзор (свойства синтетич. смол и их применение для придания текстильным изделиям улучшенных свойств). Библ. 12 назв. Л. Песин

13317. Выявление распределения термофиксируемых синтетических смол в тканях из регенерированной целлюлозы и хлопка при помощи радиоактивных изотопов. Эндерс (Nachweis der Verteilung von härtbaren Kunstharzen in Geweben aus Regenerat-Zellulose und Baumwolle mit Hilfe radioaktiver Isotope. Enders Heinz), Melliand Textilber., 1957, **38**, № 5, 547—555 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Для исследования миграции и распределения синтетич. смол внутри волокон применен авторадиографич. метод при введении в состав смолы радиоактивного изотопа, напр. C^{14}. Из обработанных тканей готовят срезы, после контакта которых с тонкослойной фотопленкой получают авторадиографич. изображения, резкость которых тем больше, чем тоньше слой фотоэмульсии и чем мягче испускаемые изотопом β-лучи. При использовании C^{14} и слое фотоэмульсии в 4—5 μ достигается разрешающая способность в 2,5 μ. J^{131} и P^{32} дают более размытую картину. Напротив, третий дает исключительно мягкие β-лучи и особенно подходит для данных целей. Полученные авторадиограммы показывают, что в наружных частях нитей смолы оказывается больше, чем во внутренних, но внутри каждого отдельного волокна нити смола распределяется сравнительно равномерно. В. Щ.

13318. О несминаемой отделке штапельных и полушерстяных тканей. Робинзон Тибор, Текстильн. пром-сть, 1957, № 9, 62—65

Результаты работ Исследовательского ин-та словацких шерстяных ф-к «Словена» в Зилине по применению для спец. пропиток карбамидных смол. А. Матецкий

13319. Малоусадочные и обладающие устойчивым блеском рубашечные поплины. Штейдль (Hemdenpopeline — schrumpffest und glanzbeständig. Steidl R.), SVE Fachorgan Textilveredlung, 1956, **11**, № 12, 692—698 (нем.)

Определения усадки, прочности, устойчивости к стирке, сминаемости, набухания и результаты опытной носки подтвердили технологич. и экономич. эффективность обработки рубашечных тканей составом, содержащим 4 *кг* лиофикса DM, 75 *г* сапамина WL 200%, 100 *г* инвадина IFC 200%, 10 *г/л* катализатора A (плюсование, сушка, каландрирование, термич. обработка). И. Фодиман

13320. Новые способы придания шерсти безусадочности и свойства обработанной по этим способам шерсти. Дейвидсон, Престон (Shrink-resisting wool: some novel features and the description of a new process. Davidson O. N., Preston R.), J. Text. Inst. Proc., 1956, **47**, № 8, P685—P703. Discuss., P703—P707 (англ.)

Результаты лабор. и полупроизводственных опытов установили, что оба исследованных метода придания шерсти (Ш) безусадочности (двухванный (А) с обработкой надуксусной к-той (I) и папаином и однованный (Б) при использовании смеси I и NaClO) дают отличные результаты. Метод Б более удобен для широкого применения, чем А, как более дешевый и простой для осуществления (т-ра ~20°, р-ры слабокислые или нейтр.). Преимущества метода Б сравнительно с методами, основанными на хлорировании: отсутствие запаха и выделения газов, вредных для здоровья рабочих; применение реагентов, не вызывающих побочного окрашивания Ш; достижение одновременно эффекта беления; снижение способности Ш к восприятию красителей, что способствует ровноте окраски, особенно при получении светлых пастельных расцветок. В результате описанных обработок Ш приобретает ряд новых свойств и при использовании такой модифицированной Ш создается возможность получения в изделиях новых эффектов. А. Болдено

13321. Огнезащитные вещества для хлопка на основе смол APO- и APS-THPC. Ривс, Дрейк, Чанс, Гатри (Flame retardants for cotton using APO- and APS-THPC resins. Reeves Wilson A., Drake George L., Jr., Chance Leon H., Guthrie John D.), Text. Res. J., 1957, **27**, № 3, 260—26[illegible] (англ.)

Новые синтетич. смолы, придающие хлопчатобумажным тканям огнестойкость, получают конденсацией на волокне *трис*-(1-азиридинил)-оксифосфина (APO) ф-лы $(CH_2—CH_2N)_3PO$ или аналогичного тиофосфида (APS) с хлоридом тетракис-(оксиметил)-фосфония (THPC), напр., по р-ции: $OP(NCH_2—CH_2)_3$ +

$+ (HOCH_2)_4PCl \rightarrow (CH_2{-}CH_2{-}N)_2PO{-}NH{-}CH_2{-}CH_2{-}$

$-O{-}CH_2{-}PO(CH_2OH)_2 + HCl + HCHO$. Ткань пропитывают водн. р-ром АРО или APS и THPC, сушат при 80—90° в течение 4 мин., а затем при 140° в течение 5 мин. и промывают. Молярное отношение АРО : THPC должно быть > 1 : 1, а привес ткани доводят до 8—15%. Одновременно придается устойчивость к плесени и загниванию. В. Штуцер

13322. Сравнительное изучение очищающего действия моющих препаратов. Рамаседер, Шаги (Vergleichende Untersuchungen über die Reinigungswirkung von Waschmitteln. Ramaszéder Károly, Sághy Magda), Textil-Praxis, 1957, **12**, № 2, 169—171 (нем.)

При лабор. промывке ткани, искусственно загрязненной сажей и пылью, из трех синтетич. моющих препаратов наилучшее моющее действие проявила Na-соль сульфоэфира жирных спиртов. Несколько худшие результаты дает альбапон, представляющий собою ту же соль, но с добавкой небольшого кол-ва смачивающего в-ва. Мавепон (Na-соль алкилсульфокислот) заметного моющего действия не обнаружил. В. Штуцер

13323. Применение электрических приборов для измерения влагосодержания текстильных материалов. Межсекционное обсуждение 1956 г.— (1956 intersectional contest — the application of electrical instruments for measuring moisture contents of textiles.—), Amer. Dyestuff Reporter, 1956, **45**, № 26, 935—945 (англ.)

Обобщен опыт использования лабор. и производственных электровлагомеров (Э) различных систем и проверено влияние ряда факторов на точность измерений (без рассмотрения особенностей отдельных приборов). Исследовано влияние механич. обработок (чесания), промывки, наличия поверхностноактивных в-в, величины pH волокна, наличия, замасливателей, NaCl, красителей (кислотных, хромсодержащих, прямых, сернистых, кубовых и азо-), мочевино- и меламиноформальдегидных смол, а также набивки на контролируемую влажность шерстяных, хлопчатобумажных и вискозных тканей и пряжи. Наличие красителей и аппрета на хлопчатобумажных тканях вызывает отклонения показаний Э (по сравнению с измерениями на кондиционных аппаратах) величиной в 2—3% влажности. На неокрашенной камвольной пряже отклонение показаний не превышает 1—1,5%. Э емкостного типа при измерении влажности шерстяных материалов дают отклонения ниже 0,5% при наличии нейтр. металлсодержащих красителей и минер. масел. Обработка в кипящих р-рах минер. или органич. к-т, наличие в волокне электролита (NaCl), крашение кислотными красителями и кардочесание повышают погрешность до 2%. Применение мойстографа (самопишущего влагомера кондуктометрич. типа) на сушильно-ширильных машинах оказалось целесообразным для всех окрашенных и неокрашенных тканей (за исключением окраски кубовым черным). При влагосодержании в пределах 2—14% показания не зависят от натяжения и колебаний т-ры, погрешность не превышает ± 1%. В режиме пересушки (< 2% влаги) показания недостоверны. Для синтетич. волокон требуется частая лабор. поверка градуировки. Прибор Филдена (емкостный указатель влажности) дает погрешность ± 2% при влагосодержании 5—13%; он должен калиброваться для каждого отдельного вида ткани. Такая калибровка рекомендуется также для повышения точности показаний других Э. Л. Беленький

13324. Определение окисляемости различных сортов чешских смазочных масел хроматографическим методом. Направник (Stanoveni autooxydace různých druhů tuzemských masticích olejů testem na chromatografickém papíře. Napravník V.), Textil, 1955, **10**, № 7, 213 (чешск.)

Описан хроматографич. метод, примененный для определения степени окисляемости чешских смазочных масел, вызывающей ухудшение окраски тканей. К. З.

13325. Автоматический контроль при шлихтовании и нанесении аппретирующих веществ. Джонс (Automatic control in application of sizing and finishing substances. Jones E. H.), Text. Manufacturer, 1957, **83**, № 991, 330—332 (англ.)

Описание приборов, осуществляющих автоматически питание рабочей ванны расходуемым р-ром при обеспечении требующихся конц-ии, уровня жидкости и величины приклея, а также регулирование т-ры. И. Беляков

13326. Новый метод количественного определения индиго на шерсти и хлопке. Хачоян (Nouvelle méthode de détermination quantitative de l'indigo sur laine et sur coton. Khachoyan J.), Teintex, 1957, **22**, № 2, 93, 95—96, 99, 101—102 (франц.)

Предлагаемый метод сводится к колориметрированию р-ров, получаемых экстрагированием индиго (И) с окрашенных образцов *о*-хлорфенолом (I) при 100°. Для уменьшения неприятного запаха I и его вредного влияния на кожу разработана также рецептура полумикрометода. Примеры: I. 0,1 *г* шерстяного материала, окрашенного И, вносят в пробирку с 5 *мл* I и нагревают на водяной бане при 96—100° (от 1 до 2 час. в зависимости от кол-ва И). Экстракт выливают в мерную колбу на 100 *мл*. Промывают образец несколько раз спиртом или бензолом, присоединяют смывную жидкость к экстракту, ставят на объем и колориметрируют. Шерсть полностью обесцвечивается. II. 5—10 *г* окрашенной шерсти экстрагируют I в аппарате Сокслета до обесцвечивания; поверхность волокна предохраняют от нагревания слоем стеклянной ваты. Повторяют экстрагирование спиртом или бензолом. Смешивают обе вытяжки, ставят на объем и колориметрируют. III. 0, 1 *г* окрашенного хлопка обрабатывают 10—15 мин. при т-ре ~ 20° 0,5—1 *мл* ледяной или 80%-ной CH_3COOH. Добавляют 5 *мл* I и продолжают экстрагировать при 95—100° 1 час. Хлопок полностью обесцвечивается. Разбавляют вытяжку спиртом (96°), ставят на объем, колориметрируют. Возможно определение индиго также на образцах, подцвеченных другими красителями. Л. Беленький

13327. Допуски при количественной оценке окрасок. Батори (Szintoleranciák. Bátori Ferenc), Magyar textiltechn., 1956, № 10, 373—374 (венг.)

Приводится номограмма для колич. оценки окрасок и соответствующих приближенных вычислений (с точностью ±10%). Г. Юдкович

13328. Значение температуры и относительной влажности при испытаниях текстильных материалов на прочность окраски. Мак-Ларен (The importance of temperature and relative humidity in light fastness testing. McLaren K.), J. Soc. Dyers and Colourists, 1956, **72**, № 11, 527—537 (англ.)

В предыдущей работе (РЖХим, 1956, 20498) показано, что спектральный состав источника облучения не имеет решающего влияния на результаты выцветания. В данном исследовании, выполненном с помощью двух стандартных образцов, чувствительных к влиянию т-ры и относительной влажности (ОВ) (1) выкраска по протравленному таннином хлопку смесью акронол желтого ТС и акронол ярко-голубого AN и 2) выкраска по мерсеризованному хлопку азокрасителем на основе брентамин прочно-красного R), определено влияние названных факторов на процесс выцветания в условиях дневного света и искусств. инсоляции. В качестве источников искусств. инсоляции использо-

ваны 9 приборов (федометры и фьюджитометры) разного типа. Экспозиция производилась в условиях постоянной ОВ и контролируемой т-ры до появления контраста, соответствующего баллу 2 серой шкалы; цветовой контраст (с неэкспонированным образцом) определялся по ф-ле Адамса. Установлено, что результаты экспозиции и оценки светопрочности определяются условиями ОВ. Приборы, на которых выцветание происходит при ОВ < 20% (эта величина считается стандартной для солнечной инсоляции), дают завышенные показатели светопрочности (расхождение до 2 баллов). Экспозиция при повышенной ОВ (у некоторых приборов до 70% ОВ) может привести к заниженным результатам (также до 2 баллов). Для получения результатов, сопоставимых с солнечной инсоляцией, экспозиция на испытательных приборах должна производиться при ОВ 20%. Л. Беленький

13329 П. Проклеивание пряжи. Б е р н е р, Б о л и н г е р (Sizing of textile yarn. B e r n e r R o b e r t G., B o l i n g e r E d g a r D a r e) [Deering Milliken Research Corp.]. Пат. США 2743194, 24.04.56

Пряжу уточную или основную пропитывают водн. р-ром, содержащим 8—15% частично (на 75—98%) гидролизованного поливинилацетата и ⩾ 35% водорастворимого летучего алифатич. спирта (напр., метилового). Намотка пряжи производится непосредственно за пропиткой, без промежуточной сушки. П р и м е р: некрученные ацетилцеллюлозные нити пропитывали при т-ре ~ 20° р-ром, содержащим: 8,5% гидролизованного на 88% поливинилацетата; 34% воды и 57,5% метилового спирта. Обработанные нити применяли в ткачестве, как уток для сатина, параллельно с такими же непропитанными нитями. При разбраковке тканей установлено, что число уточных пороков на длину в 91 *м* составляет для первого и второго вариантов соответственно 11,5 и 48,4. С. Светов

13330 П. Сополимеры и составы на их основе для шлихтования текстильных материалов (Sizing of textile materials and copolymers and copolymer-containing compositions for use therein) [Monsanto Chemical Co.]. Англ. пат. 733507, 13.07.55

Состав для шлихтования пряжи из природных и синтетич. волокон готовят из солей сополимеров или сополимеров, получаемых смешением частиц полимера с сухими и негигроскопичными щел. неорганич. соединениями щел. металлов (карбонатов, бикарбонатов, боратов, фосфатов Na, K, Li, Cs), поверхностно-активных в-в (солей щел. металлов алкилбензолсульфокислоты, сульфонатов или сульфатов жирных спиртов или к-т, диалкиловых эфиров сульфоянтарной к-ты), пленкообразующих (казеина, крахмала, зеина, полиакриловой и полиметакриловой к-ты, сополимеров стирола с малеиновой к-той или ангидридом), мягчителей (глицерина, диэтилен- и этиленгликоля). Сополимеры содержат 90—98 мол.% винилацетата и 10—2 мол.% ненасыщ. органич. соединений, содержащих 3—9 атомов С и имеющих по крайней мере одну СООН-группу. Молярный р-р сополимера в 99,5% этанола и 0,5% бензола имеет вязкость < 18 *спуаз* при 20°. В качестве ненасыщ. органич. соединений могут быть использованы акриловая, винилуксусная, тиглиновая, ангеликовая, фумаровая и итаконовая к-ты, неполные эфиры ненасыщ. дикарбоновых к-т (метил, этил, или пропилмалеаты, метил- или бутилфумараты, цитраконаты или итаконаты, этил- или бутилхлормалеаты, или смеси их). Гранулы сополимера получают при постепенном добавлении мономера в водн. р-р, содержащий ⩾ 1% инициатора (перекиси бензоила, ацетила, лаурила, водорода, метилэтилкетона, гидроперекиси кумола, третичного бутила, перфталата третичного бутила или дитретичного бутила, персульфата калия) и 0,11% водорастворимого защитного коллоида, применяемого в качестве суспендирующего в-ва (поливинилового спирта, желатины, натуральной смолы, траганта, полиакриловой и полиметакриловой к-ты или сополимеров винилацетата и малеинового ангидрида). Полимеризацию осуществляют при нагревании, проводимом вначале (до достижения т-ры 75°) с обратным холодильником. В водн. р-ре могут содержаться также вышеназванные поверхностно-активные в-ва. Соли сополимеров могут быть получены при обработке щелочами или солями щел. металлов (Na, K, Li, Cs). Б. Киселев

13331 П. Способ химической чистки текстильных изделий с применением активаторов и приготовление активаторов. К р ё й с л е р (Verfahren zur Reinigung von Textilien, Reinigungsverstärker und Verfahren zur Herstellung des Reinigungsverstärkers. K r e u s s l e r H e i n r i c h). Пат. ГДР 12287, 25.10.56

Для хим. чистки текстильных изделий в применяемые горючие и негорючие органич. р-рители вводят эмульсию или суспензию в р-рителе спец. активатора (А), представляющего собою смесь органич. активных моющих в-в и в-в, вызывающих коагуляцию и агрегирование частиц загрязнений. А содержит, напр., фосфаты, полифосфаты, силикаты, колл. кремнезем, крахмал и его производные, производные целлюлозы, растительные слизи, пектины, алгинаты, продукты начальной конденсации синтетич. смол, гидроокиси щел.-зем. металлов, колл. гидроокиси металлов, стабилизаторы суспензий (соли щел.-зем. металлов и насыщ. и ненасыщ. высокомолекулярных монокарбоновых к-т с содержанием ⩾ 8 атомов С, или сернокислых эфиров первичных или вторичных высших жирных спиртов (децилового, додецилового и др.) или сульфопроизводных алифатич.-ароматич. углеводородов (додецилбензола, нонилнафталина и др.), ароматич. спирты (циклогексанол и др.) или низшие кетоны, эмульгаторы (дигликольолеат, гептиламинполигликолевый эфир) и активный уголь. Для отделения образующихся при чистке хлопьев и агрегатов загрязнений иногда применяют фильтрование или сепарирование. И. Фодиман

13332 П. Влагоустойчивые составы для печатания текстильных изделий (Compositions suitable for the production of prints and the like which are fast to moisture) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik]. Англ. пат. 727598, 6.04.55

Разработан состав для печатания или окрашивания текстильных изделий, представляющий собою р-р или дисперсию в воде, низших спиртах, ацетоне или их смесях: 1) растворимых или набухающих в воде четвертичных полиаммониевых солей полимера, производного ненасыщ. этиленового соединения, поли-α-винилпиридин, поливиниловый эфир диэтилэтаноламина, соли третичных аминов; пиридина или морфолина и галоидопроизводных поливинил- и полиакрилалкиловых эфиров или полимеров β-хлоралкиловых эфиров ненасыщ. к-т, полиаллил- и полиметаллилхлорида и ряд других полимеризуемых соединений); 2) пигментов (фталоцианины и хлорированные фталоцианины Cu, красная окись Fe); 3) щел. буферных в-в (ацетат, фосфат, борат Na); 4) загустителей (водн. эмульсии бензина, бзл., толуол, ксилол, глицерин, трихлорэтилен, трагант и его смесь с крахмалом); 5) смол (продукты р-ции аллилового спирта и окиси этилена, дисульфохлорида с длинной алифатич. углеводородной цепью из 10—20 атомов С и этиленимина); 6) наполнителей. Ю. Васильев

13333 П. Способ повышения качества текстильных изделий. Х а г г е, К в е д ф л и г (Verfahren zur Erhöhung des Gebrauchswertes von Textilien. H a g g e W a l t e r, Q u a e d v l i e g M a t h i e u) [Farbenfabr

ken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 914490, 5.07.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 15, 3515 (нем.)]

Текстильные изделия обрабатывают после промывки высокомолекулярными катионактивными соединениями, напр. в р-ре, содержащем ацетаты моно- и диэфиров твердых жирных к-т и триэтаноламина.

П. Морыганов

13334 П. Химическая обработка войлоков из искусственных волокон. Иида (フエルトクロース. 飯田昌). Японск. пат. 6610, 17.09.55

Для придания технич. войлокам (В) из стеклянных или синтетич. волокон с добавлением шерсти прочности и устойчивости к истиранию, а также к действию к-т и щелочей В обрабатывают синтетич. смолами, напр., продуктами начальной конденсации поливинилового спирта и меламинформальдегида. Водн. р-р исходного продукта доводят добавкой HCl до pH 3—4 и перемешивают, затем погружают в него В, отжимают, сушат 30 мин. при 70° и проводят термич. обработку. Для обработки стеклянного волокна его пропитывают 10—15 мин. водн. р-ром поливинилового спирта (степень полимеризации 1000—3000), отжимают, сушат 30 мин. при 70°, проводят термич. обработку.

В. Гужавин

См. также: Причины разрушения полиамидных волокон при перекисной отбелке 13177. Изучение адсорбции красителей полимерами 10731

КОЖА. МЕХ. ЖЕЛАТИНА. ДУБИТЕЛИ. ТЕХНИЧЕСКИЕ БЕЛКИ

Редактор *О. В. Матвеева*

13335. Заседание Комиссии исследовательского института кожевенной промышленности.— (Commission consultative de l'Institut de recherches pour les industries du cuir. Proces-verbal de la reunion du 4 avril 1957.—), Bull. Assoc. franç. chimistes inds cuir, 1957, 19, № 5—6, 131—144 (франц.)

Обсуждались вопросы: 1) паропроницаемость кожи, 2) прочность на разрыв кожи для военной обуви; 3) зависимость между весом ялового сырья и толщиной готовой кожи из него; 4) наполнение подошвенной кожи; 5) средства борьбы с оводом и др. Были приняты решения по этим вопросам.

Д. Горин

13336. О натяжении и скорости съемки шкуры. Пелеев А., Мясная индустрия СССР, 1957, № 4, 53—56

Натяжение при съемке шкуры зависит от угла отделения и от скорости съемки, причем натяжение возрастает с увеличением угла отделения и скорости. Определены условия, влияющие на величину предельно допустимой скорости съемки шкур, которая определяется усталостью как элементов связи, так и слоев, лежащих ниже шкуры. На величину предельно допустимой скорости влияет также угол отрыва шкуры, причем чем больше этот угол, тем меньше предельно допустимая скорость.

Р. Колчина

13337. Опыты по засолке кожевенного сырья в 1956—57 гг. Шамбар, Гастеллю, Жюльен, Дежур (Essais de salage 1956—57. Chambard P., Gastellu Ch., Jullien I., Desjours G.), Bull. Assoc, franç. chimistes inds cuir, 1957, 19, № 5-6, 150—154 (франц.)

Засолку кожевенного сырья (опойка) производили сразу после забоя скота чистой солью и смесями соли с кремнефтористым натрием, содой, нафталином и пентахлорфенолятом в различных соотношениях. Результатами анализов, установлено, что добавление вышеуказанных хим. в-в к соли улучшает качество кожевенного сырья.

Д. Горин

13338. Об определении следов формальдегида в сухих шкурах. Гернгросс (Über den Nachweis von Formaldehydspuren in getrocknetem Haut- und Fellmaterial. Gerngroß O.), Leder, 1956, 7, № 11, 272 (нем.)

Замечания по статье Кюнтцеля и Фалькоза (см. РЖХим, 1957, 29145). Автор указывает на недопустимость применения даже очень незначительных кол-в CH_2O для консервирования кожевенного сырья и клеевых р-ров. Доказать присутствие CH_2O в таких случаях редко удается.

З. Лебедева

13339. Ускоренный метод золения кожевенного сырья. Михайлов Н. А., Чернов Н. В., Науч. тр. Моск. технол. ин-т легкой пром-сти, 1957, сб. 9, 21—24

Изучалось влияние различных факторов на скорость обезволашивания. Золение при отсутствии нажора не ускоряется, следовательно, степень нажора дермы, обычно наблюдаемая при золении, не влияет на скорость диффузии обезволашивающих в-в в шкуру. Ускоряющими факторами являются повышенная т-ра и непрерывная циркуляция зольной жидкости. Проведено золение опытной партии выростка мокросоленой консервировки при содержании $Ca(OH)_2$ 12—15 *г/л*, Na_2S 0,5—0,6 *г/л*, т-ре 28—30° с применением непрерывной циркуляции жидкости. Продолжительность золения при этих условиях уменьшилась с 24 час. до 6 час. Выделанные кожи по органолептич. оценке и данным физ.-мех. и хим. анализов не отличались существенно от контрольных кож, отдушистость и садка отсутствовали. Чтобы избежать иммунизации волоса при действии $Ca(OH)_2$, во вторую отмочную жидкость добавляли Na_2S.

Р. Колчина

13340. Обезжиривание овчины. Русан (Odmašćivanje ovčjih koža. Rusan Zvonimir), Koža i obuća, 1956, 5, № 9, 329—334 (сербо-хорв.; рез. англ., нем., франц.)

Для обезжиривания мелкой овчины (после мягчения и после хромирования) было испытано 10 патентованных эмульгаторов в комбинации с керосином и без него и CCl_4. Степень обезжиривания изменялась от 6 до 74%. Наилучший результат при обезжиривании голья после мягчения (74% обезжиривания) дал эмульгатор солан TF в кол-ве 8% (с 8% воды при 38° и вращении барабана в течение 30 мин. с последующей промывкой теплой водой) и комбинация 6% керосина и 0,6% активоль P (65% обезжиривания). Для голья после хромирования наилучший результат (55% обезжиривания) дал следующий способ: хромированное голье нагревают до 70° и обрабатывают 10% керосина с 1% активоля P в течение одного часа, затем добавляют 50% воды при 70° и 10% соли, вращают еще 20 мин. и промывают теплой водой. Степень обезжиривания хромированного голья CCl_4 — 42%.

З. Лебедева

13341. Производство подошвенной кожи с применением индийских дубителей. Редди, Джозеф, Падманабхан (Sole leathers from indigenous tanning materials. Reddi P. V. R. Krishna, Joseph K. A., Padmanabhan K.), Tanner, 1956, 10, № 11, 12 (англ.)

Опытное дубление мокросоленых буйволовых шкур смесью дубителей Babul и миробалан в соотношении 65 : 35 и 75 : 25 дало кожи вполне удовлетворительного качества. Смесь 65 : 35 дает несколько лучшие результаты. Предварительная подготовка шкур к дублению следующая: золение в чанах на чистой извести 14 дней, обезволашивание, мездрение, механич. удаление излишней извести без применения обеззоливающих средств и затем дубление указанным букетом дубителей в соковом ходе в продолжение трех недель. См. РЖХим, 1957, 50083.

З. Лебедева

13342. Комбинированное хромрастительное дубление подошвенных кож. Рузан (Tannage combiné chrome-végétal pour cuirs a semelle. Rusan Zvonimir), Rev. techn. inds cuir, 1957, **49**, № 5, 87—88, 90, 92—95 (франц.)

Проведены сравнительные опыты по дублению подошвенной кожи хром-растительным методом. Голье дубили солями хрома с основностью 33 и 35%, кол-во Cr_2O_3 0,6 и 1% от веса голья, и различными растительными дубителями. Выдубленные кожи подвергались хим. анализу, определению влагоемкости через ½ и 24 часа, а также предела прочности при растяжении и истираемости. Д. Горин

13343. Изучение комбинированного дубления формальдегидом, солями хрома и таннидами. Алекса, Киритза (Etude de tannage formol-chrome-tanin. Alexa G., Chiritza G.), Rev. techn. inds suir, 1957, **50**, № 6, 113, 114, 116, 118—125 (франц.)

Изучалось влияние: конц-ии формальдегида и пикелевания при комбинированном дублении (Д), конц-ии солей хрома, продолжительности Д солями хрома, конц-ии растительных таннидов (Т) и продолжительности растительного Д на качество кожи. Промежуточное хромирование увеличивает сродство гольевого в-ва к Т. Кол-во водовымываемых при комбинированном формалиново-хром-таннидном (Ф-Х-Т) Д меньше, чем в Ф-ТД и больше, чем в ТД. Процент связанных дермой Т в Ф-Х-ТД выше, чем в Ф-ТД и ТД, но остается ниже, чем в Х-ТД. Пикелевание перед хромированием при Ф-Х-ТД приводит к более высокой фиксации дубящих в-в на волокне. Процент связанных Т увеличивается с повышением конц-ии и основности солей хрома в р-ре. Степень продуба при Ф-Х-ТД больше, чем при Ф-ТД. Ф-Х-ТД позволяет более полно использовать применяемые р-ры. Д. Горин

13344. Изучение связывания гольевым веществом продуктов превращения жиров морских животных. Айрольди (Ricerche sulla fissazione dei prodotti di trasformazione degli oli di animali marini sulla sostanza dermica. Airoldi Rino), Chemica e industria, 1957, **39**, № 4, 283—287 (итал.; рез. франц., англ., нем.)

Изучено дубление жирами трески и тюленя, а также жирными к-тами, выделенными из этих жиров. Гольевое в-во связывает различные кол-ва указанных продуктов, причем эти кол-ва выше в случае жирных к-т, чем в случае жиров. Проведено также дубление акролеином (I), растворенным в спирте и в воде, а также жирами, содержащими различные кол-ва I. При связывании ~0,5% I т-ра сваривания выше, чем при обычном жировом дублении. Показано, что эффект жирового дубления зависит не только от действия I, но и от действия других продуктов превращения жиров. О. Матвеева

13345. Наполнение подошвенных кож. Гастеллю, Жирофлие, Дежур (Imprégnation du cuir à semelle. Gastellu Ch., Giroflier M., Desjours G.), Bull. Assoc. franç. chimistes inds cuir, 1957, **19**, № 5-6, 145—149 (франц.)

Для улучшения износоустойчивости кожи ее наполняли препаратом оппаноль (полиизобутилен) при конц-ии 150 *г/л* в течение 24 час. Кожа содержала 7,7—12% оппаноля. Приведены результаты определения влагоемкости через 1 и 24 часа, предела прочности при растяжении и истираемости в различных топографич. участках кожи. Д. Горин

13346. Метод определения электрического заряда вспомогательных веществ. Соммер (A method for the determination of the charge of auxiliary products. Sommer J.), Australas. Leather Trades Rev., 1956, **52**, № 11, 3—4 (англ.)

Для правильного использования различных вспомогательных средств (эмульгаторов, смачивателей и других поверхностноактивных в-в) в кожевенном произ-ве надо знать, к какому типу в-в они принадлежат: катионному, анионному или неионогенному. Это легко определяется при помощи спец. реактивов: индикатора А и индикатора К. Р-р испытуемого в-ва наливают в две пробирки: в одну добавляют несколько капель индекатора А, в другую — индикатора К. Появление осадка в первой пробирке означает присутствие в-ва катионного типа, появление осадка во второй пробирке — присутствие в-ва анионного типа; отсутствие осадка в обеих пробирках означает, что испытуемое в-во неионогенной природы. З. Лебедева

13347. Влияние различных растворов дубящих солей хрома на набухание коллагена. Калин (Vpliv različnih kromnih strojilnih raztopin na breknenje kologena. Kalin Samo), Koža i obuća, 1957, 6, № 1, 1—5 (сербо-хорв.; рез. англ., франц.)

Испытаны следующие р-ры: 1) $Na_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 +$ + меласса, основность 36%, 2) $Na_2Cr_2O_7$ + меласса + $+ H_2SO_4$, основность 36%, 3) $Na_2Cr_2O_7 + SO_2$, основность 36%, 4) $Na_2Cr_2O_7 + SO_2$ + смесь HCOOH и $H_2C_2O_4$, основность 20%, при конц-ии Cr_2O_3 от 10 до 100 *г/л*. Первый р-р вызывает наиболее сильное набухание коллагена (~19%), особенно при конц-иях Cr_2O_3 30 и 70 *г/л*. Остальные три р-ра вызывают приблизительно одинаковое среднее набухание коллагена (~15%), но максимумы набухания у них лежат при различных конц-иях Cr_2O_3. З. Лебедева

13348. Изучение дубящих свойств сухих хромовых экстрактов. Протасова М. А., Страхов И. П., Легкая пром-сть, 1957, № 6, 27—29

Сухие хромовые экстракты приготовляли из бихромата натрия, восстанавливая хром в кислой среде глюкозой, глицерином, сульфитцеллюлозным экстрактом и SO_2. Изменение направления переноса хромовых комплексов в электрич. поле указывает на изменение состава комплексов после сушки. Растворимость экстрактов не меняется. Т-ра сваривания кожи, выдубленной сухими экстрактами, несколько ниже, чем при дублении исходными экстрактами. Высказывается предположение, что сухие экстракты вполне пригодны для дубления кожи, так как т-ры сваривания колеблются в пределах величин, обычно получаемых. О. Матвеева

13349. Изучение хромового дубления. Спектрофотометрические исследования хромовых солей. Оно (クロム鞣に關する研究. 光電分光光度計に依るクロム鹽の研究. 大野泰彦), 姫路工業大學研究報告, Химэдзи когё дайгаку кэнкю хококу, Repts Himeji Techn. Coll., 1957, № 7, 4—8 (японск.; рез. англ.)

Получены спектрофотометрич. кривые р-ров сульфатов Cr, обработанных различными маскирующими в-вами при различных условиях. Изучена способность различных ионов входить в Cr-комплекс, а также влияние основности и старения Cr-комплексов на характер кривых. О. Матвеева

13350. Отличительные реакции на танниды, полученные из галлов, граната, скумпии и сумаха. Муджири К. С., Сб. тр. Тбилисск. н.-и. хим.-фармацевт. ин-та, 1956, кн. 8, 15—17

Опыты показали, что 5%-ный р-р треххлористого золота дает цветные р-ции с дубильными в-вами, причем дубильные в-ва разного происхождения дают различную окраску. Р-р $Ba(OH)_2$ дает с дубильными в-вами окрашенные осадки, окраска которых меняется в зависимости от кол-ва взятого таннида (I). Применялась также р-ция I с ванилином и соляной к-той. Приведенные р-ции дают возможность различить I из галлов, скумпии, сумаха и граната. Р-ция с ванилином позволяет установить в составе I наличие группы флороглюцина. Р. Колчина

13351. Влияние качества воды на выход таннидов и качество дубильного экстракта. Якадин А. И., Легкая пром-сть, 1957, № 8, 16—17

При экстрагировании таннидов (Т) мутной водой снижается выход Т, возрастает уд. расход сырья и содержание не растворимых в экстракте. Жесткая вода также снижает выход Т и ухудшает качество экстракта. Снижение жесткости воды до 0,4—0,6 *мг-экв/л* повышает выход Т на 4—5%. Соли 2- и 3-валентных металлов образуют с Т нерастворимые таннаты. что влечет за собой потерю Т. Отрицательно влияют на процесс экстрагирования и соли одновалентных металлов. Доказано положительное влияние присутствия уксусной к-ты в питательной воде. В качестве питательной воды использовали кислые конденсаты выпарки; это улучшило показатели работы диффузионной станции. Р. Колчина

13352. Исследование синтетических дубителей методом хроматографии на бумаге. Ваго, Маловец (Die papierchromatographische Untersuchung der synthetischen Gerbstoffe. Vágó Gy., Malovecz I.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1956, **10**, № 1—3, 169—178 (нем.; рез. рус., англ.); Leder, 1957, **8**, № 4, 81—85 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

При исследовании синтетич. дубителей удовлетворительные результаты были получены по оконному методу Швертфегера и методу круговой хроматографии Руттера. Для элюации рекомендуется смесь *н*-бутилового спирта, лед. уксусной к-ты и воды, в качестве проявителей для выявления синтанов особенно пригодны стабилизированные диазосоединения и ароматич. амины. Приведены описание методики и результаты ряда исследований синтетич. дубителей. Метод дает возможность выявить различные синтетич. дубители, в том числе и вспомогательные синтаны, получаемые на основе нафталина. На хроматограмме новолаки очень мало отличаются от исходных фенолов. Конденсация с 0,3, 0,5 до 0,75 моля CH_2O очень мало влияет на порядок расположения кругов и колич. показатели R_F. Кол-во H_2SO_4 при сульфировании (от 0,3 до 1,0 моля) также мало влияет на хроматограмму, 2,0 моля H_2SO_4 уже дают резкие изменения и большее кол-во кругов. Отдельные компоненты синтанов располагаются в круговой хроматограмме в порядке их гидрофильности. П. Френкель

13353. Производство казеина. Лак (Making of factory casein. Luck H.), Irish Agric. and Creamery Rev., 1956, **18**, № 269, 7—11 (англ.)

Описаны способы произ-ва казеина в условиях юго-западной Африки. Отличие этих методов друг от друга заключается в способе коагуляции обезжиренного молока кислой сывороткой. Наилучший результат, в любом случае, дает способ, при котором коагуляция происходит немедленно после добавления сыворотки. Молоко для произ-ва казеина должно быть пастеризовано. Б. Хавкина

13354. Методика микроскопического анализа искусственной кожи типа картона. Мотина Л. Ф., Павлов С. А., Научн. тр. Моск. технол. ин-т легкой пром-сти, 1957, сб. 9, 31—39

Наиболее подходящим фиксатором для образцов обувных картонов оказался 10%-ный р-р CH_2O. Срезы получали на замораживающем микротоме с замораживанием и без замораживания образца, а также с одновременным охлаждением образца и ножа. Для получения срезов с образцов многослойного отлива была применена новая методика водорастворимой заливки в поливиниловый спирт. Наиболее тонкие и равномерные срезы отбирали для дифференцированного изучения структуры удалением волокон или проклейки хим. или ферментативным и бактериологич. методами. Исследования показали неравномерность обработки волокон, что приводит к неполному и неравномерному распределению проклеивающих в-в в системе и влияет на качество продукции. Для более полной и правильной оценки качества обувных картонов необходимо применение микроанализа. Р. Колчина

13355. Микроструктура искусственной кожи типа картона. Мотина Л. Ф., Павлов С. А., Легкая пром-сть, 1957, № 4, 26—29. Научн. тр. Моск. технол. ин-т легкой пром-сти, 1957, сб. 9, 39—48

Рассмотрена микроструктура различных картонов и зависимость микроструктуры от метода отливки. Стелечные картоны, проклеенные канифольно-битумной дисперсией, состоят из гидрофильных волокон и гидрофобных проклеивающих в-в, которые не создают непрерывных пространственных сеток и не образуют монолитной системы. Кожевенные картоны, проклеенные канифольно-битумной дисперсией и латексами, состоят из параллельно расположенных волокнистых сеток и сетки проклейки, которая сравнительно непрочная и не является непрерывной на всех участках системы. Пространственная структура искусств. стелечного полувала, проклеенного синтетич. латексами, состоит из сетки гидрофильных волокон, которая не непрерывна по толщине картона, но непрерывна в горизонтальных участках, и сетки проклеивающих в-в, служащей основным несущим каркасом. Обе эти сетки соединены между собой силами адгезии. Ни один из существующих методов не обеспечивает получения однослойных картонов с пространственным переплетением волокнистых и проклеивающих в-в; наиболее качеств. микроструктуру дает отлив на гусс-машине. Для полной качеств. оценки картонов, а также для выявления различных дефектов, наряду с физ-мех. и хим. анализами, необходимо проведение микроанализа картонов. Р. Колчина

13356 П. Способ получения клея. Гданец (Sposób wytwarzania kleju. Gdaniec Klemens). Польск. пат. 37979, 28.07.55

Кожу или ее отходы промывают водой до исчезновения р-ции с солями железа и нагревают с водой до т-ры 75—90°, лучше всего острым водяным паром, до появления р-ции на танниды. Затем обрабатывают р-ром H_2SO_4 до тех пор, пока проба р-ра не будет давать дальнейшего помутнения при прибавлении серной к-ты. Полученный таким образом бульон отделяют от взвешанных частиц отстаиванием или центрифугированием, отбеливают обработкой восстановителями и упаривают обычным способом. Р. Рейбах

13357 П. Способ изготовления искусственной кожи для стелек, задников, носков и других деталей обуви. Шуан (Procédé de fabrication d'un synderme destiné à la confection de premières de montage ou d'intercalaires pour chaussures et autres applications. Chouane (M. L.). Франц. пат. 1098317, 22.07.55 [Chimie et industrie, 1956, **75**, № 6, 1344 (франц.)]

Искусственную кожу, называемую «синдерма» (synderme), получают из обрезков натуральной кожи, которые вклеивают и впрессовывают в картон. Однородность достигается тем, что обрезки кожи хорошо измельчают, впрессовывание производят в некаландрированную массу и пропускают затем через валки. Гибкость достигается применением некаландрированной массы, жированием измельченной кожи и прессованием массы металлич. решеткой (наносится вафельная сетка рифленным валком и пропускается через разбивочную машину). Шлифовка и нанесение борозд перед приклеиванием к коже или резине заменены применением решетки с квадратной сеткой. З. Лебедева

См. также: Строение и св-ва белков 10768, 13358; 4214Бх, 4215Бх, 4228Бх, 4674Бх. Изучение природных дубильных в-в 11502, 11504

ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ

Редакторы *Х. С. Багдасарьян, Ю. С. Липатов*

13358. Исследование строения белков. Сообщение III. Гидантоины как модельное соединение для пептенольного эффекта. Шауэнштейн, Перко (Untersuchungen über die Proteinstruktur. III. Mitteilung: Hydantoine als Modellkörper für den Peptenolateffekt. Schauenstein E., Perko G. M.), Z. Elektrochem., 1954, 58, № 10, 883—886 (нем.)

На основании измерения УФ-спектров поглощения гидантоина и 3-метилгидантоина в 0,01 н. NaOH, а также 0,001 н. HCl, 5-метилгидантоина (I) и 3,5-диметилгидантоина (II) в 0,1 н. NaOH и в 0,1 н. HCl сделан вывод об енолизации пептидной связи, включающей атом N в положении 3. Эта енолизация является более слабой, чем у триазинов и дикетопиперазинов. Смещение абсорбционного максимума поглощения в щел. р-ре со временем указывает на необратимое размыкание кольца для I и на пока не объяснимую обратимую р-цию для II. Часть II см. РЖХим, 1957, 8228.

Chem. Abstrs, 1956, 50, № 16, 11377. T. P. Danehy

13359. Полинуклеотиды. I. Молекулярные свойства и конфигурации полирибоадениловой кислоты в растворе. Фреско, Доти (Polynucleotides. I. Molecular properties and configurations of polyriboadenylic acid in solution. Fresco Jacques R., Doty Paul), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 14, 3928—3929 (англ.)

Исследовано гидродинамич. поведение макромолекул полирибоадениловой к-ты (I), полученной с помощью бактериальной полинуклеотидной фосфорилазы *Azetobacter vinelandii*. В воде при pH $\geqslant 6{,}5$ или в 0,15 *M* солевом р-ре при pH $\geqslant 5{,}7$ максимум УФ-спектра поглощения I расположен при 257 *мμ*, а зависимость гидродинамич. характеристик s_0 и $[\eta]$ (обозначения общепринятые) от мол. веса *M* дается соотношениями $s_0 = K_s M^{a_1}$; $[\eta] = K_\eta M^{a_2}$, с $a_1 = 0{,}45$ и $a_2 = 0{,}65$, что характерно для цепных молекул в конфигурации статистич. клубка. Однако ниже pH 5 в солевом р-ре и ниже pH 6,5 в водн. максимум УФ-спектра I смещается до 252 *мμ*, а значения s_0 и $[\eta]$ начинают зависеть от конц-ии и т-ры, при которой происходит зависимый от pH структурный переход. Этот переход сопровождается образованием устойчивых агрегатов, для которых $a_1 = 0{,}36$ и $a_2 = 0{,}92$; соответствующие р-ры обладают сильным двулучепреломлением в потоке. Комбинация полученных данных позволяет заключить, что возникающая в результате фазового перехода новая структура I является относительно жесткой и стержнеобразной, сходной со структурой ДНК (двойная свитая спираль), хотя и менее упорядоченной. С. Френкель

13360. Теорема соответственных состояний для полимеров. Пригожин, Бельман, Нар-Колен (Theorem of corresponding states for polymers. Prigogine I., Bellemans A., Naar-Colin C.), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 3, 710; № 4, 751—755 (англ.)

Выведена теорема соответственных состояний для молекул, состоящих из *r* идентичных или неидентичных элементов, применимая для конденсированных состояний (жидкого и кристаллич.) вдали от крит. точки. Потенциальная энергия ε взаимодействия двух элементов различных молекул зависит от расстояния между ними *R* по закону: $\varepsilon(R) = \varepsilon^* \cdot \varphi(R / R^*)$. Средние расстояния между соседними элементами одной и разных молекул считаются примерно равными. Конфигурационный интеграл состояний имеет вид $Q_N^{1/N} = A_r g^* R^{*3c} [q^*(\widetilde{T}, \widetilde{\upsilon})]^c$, где *N* — число *r*-мерных молекул, A_r — константа, $g^* = g(N)^{1/N}$ — комбинаторный фактор для *r*-меров, 3*c* — число внешних степеней свободы, $\widetilde{T} = ckT / q\varepsilon^*$ — приведенная т-ра, *T* — т-ра, $q = r - 2(r-1)/Z$, *Z* — координационное число, $\widetilde{\upsilon} = V / NrR^{*3}$ — приведенный объем, *V* — объем. Следовательно, определив функцию $q^*(\widetilde{T}, \widetilde{\upsilon})$ из эксперим. данных по мономерам, можно вычислить свойства *r*-меров. Приведенное ур-ние состояний имеет вид $prR^{*3} / q\varepsilon^* = \widetilde{p} = p^*(\widetilde{T}, \widetilde{\upsilon})$. Полученные результаты применимы к гомологич. ряду *н*-углеводородов. Значения ε_r^*, R_r^* и C_r^*, определенные с помощью теоремы соответственных состояний для *н*-углеводородов двумя независимыми путями (по мол. объему и конфигурационной энтальпии и по мол. объему и сжимаемости), в общем согласуются между собой, хотя имеются заметные отличия, выходящие за пределы точности вычислений. О. Птицын

13361. Теплоты полимеризации лактамов и напряженность циклов по данным теплот сгорания. Качинская О. Н., Вестн. Моск. ун-та, Сер. матем., механ., астрон., физ., химии, 1957, № 2, 227—234

Определены теплоты сгорания мономеров и полимеров лактамов (I) с числом членов в цикле 7 и 8 и на основании этих данных вычислены теплоты полимеризации П. Полученные значения сопоставлены со значениями напряженности циклов в I, рассчитанными как разность между экспериментально определенными теплотами сгорания и вычисленными по инкрементам теплот сгорания групп CONH и CH_2, причем значения для CH_2 взяты из теплот сгорания циклогексана, а CONH — по разности теплот сгорания *н*-октана и N-бутилвалерамида. Найдено, что тепловой эффект П I в 1-м приближении определяется напряженностью циклов. Установлено, что теплота П I в отличие от теплоты П виниловых соединений составляет незначительную величину (3,6 и 6,1 *ккал/моль* для ε-капролактама и ξ-энантолактама). Ю. Липатов

13362. К вопросу о стационарном движении простой модели макромолекулы в текущей среде. Мюллер (Zur Frage der stationären Bewegung eines einfachen Makromolekülmodells im strömenden Medium. Müller Henning), Ann. Physik, 1957, 19, № 6-8, 304—308 (нем.)

Движение макромолекулы (ММ) в неоднородном потоке может быть описано при помощи некоторого экстремального принципа. Исследуется плоское движение простейшей модели ММ, представляемой в виде жесткой гантели, помещенной в двумерный поток с постоянным градиентом *q* скорости ($v_x = 0$; $v_y = qx$). Экстремальное условие, соответствующее необратимому стационарному периодич. движению, заключается в том, что выражение $\int dE_{(\text{тр.})} + \lambda \int dE_{(\text{кин.})}$ в стационарном состоянии имеет миним. значение сравнительно с другими возможными состояниями движения; $dE_{(\text{тр.})}$ — кол-во энергии, перешедшей в тепло за счет трения за время *dt*, $dE_{(\text{кин.})}$ — изменение кинетич. энергии за время *dt*; интегрирование ведется по периоду движения от $t(\vartheta)$ до $t(\vartheta + \pi)$, где *t* — время, а ϑ — угол, составляемый осью ММ (гантели) с осью *y*, вдоль которой направлена скорость потока. Параметр $\lambda = 1 - (q / \dot{\vartheta}_{(\text{пер.})})$, где $\dot{\vartheta}_{(\text{пер.})}(\vartheta)$ — угловая скорость гантели при периодич. движении. В общем случае выполняется условие $\lambda \Delta E_{(\text{кин.})} + E_{(\text{тр.})} \geqslant \pi(\theta q^2 / 2\varphi)$, где θ — момент инерции ММ, $\varphi = (\theta q / 12\pi\eta\rho a^2)$, η — вязкость жидкости, 2*a* — расстоя-

ние между центрами шаров, составляющих гантель, ϱ — радиус шара. Ю. Готлиб

13363. Статистическое вычисление средних размеров полимерных молекул. IV. Уолл, Хиллер, Атчисон (Statistical computation of mean dimensions of polymer molecules. IV. Wall F. T., Hiller L. A., Jr, Atchison W. F.), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 6, 1742—1749 (англ.)

С целью изучения объемных эффектов в полимерных цепях продолжено исследование (с помощью электронной счетной машины) не пересекающих самих себя случайных путей в решетках различных типов. Для демонстрации зависимости поведения величины $\bar{r}_n^2/n$ (r_n — расстояние между концами пути из n шагов) при $n \to \infty$ от типа решетки и от правил заполнения ее свободных ячеек исследованы 2 новых типа решеток: двумерная решетка с возможными поворотами на $\pm 90°$, в которой запрещено вторичное прохождение пути только через нечетные ячейки, и трехмерная тетраэдрич. решетка, в которой запрещено прохождение пути не только через те ячейки, через которые он уже прошел, но и через ячейки, соседние с ними. Асимптотич. поведение $\bar{r}_n^2/n$ определяется величиной $A = \lim \sum_k^n kp_k^*$ (p_k^* — вероятность образования кольца из k шагов), играющей роль исключенного объема. При $A \neq 1$ $\bar{r}_n^2 = n/(1-A) + Cn^A$, при $A = 1$ $\bar{r}_n^2 = n \ln n + Cn$ (C — константа). Таким образом, $\bar{r}_n^2/n$ при $n \to \infty$ стремится к конечной величине, если $A < 1$, и к бесконечности, если $A \geqslant 1$. Исследовано 520 000 путей на 1-й и 210000 путей на 2-й решетке. Для 1-й решетки $\bar{r}_n^2/n$ заметно меньше, а для 2-й заметно больше, чем для соответствующих решеток без указанных выше дополнительных условий. Введение этих условий уменьшает величину A для 1-й решетки на 10%, а для 2-й решетки увеличивает ее на 20%. При этом A в первой становится меньше единицы, а во второй больше. Поэтому, хотя в обычных двумерных решетках $\lim_{n \to \infty} \bar{r}_n^2/n$ бесконечен, а в обычных трехмерных — конечен; в рассмотренных решетках имеет место обратное явление. Следовательно, асимптотич. поведение $\bar{r}_n^2/n$ и в реальных полимерных цепях может существенно зависеть от величины исключенного объема. Часть III см. РЖХим, 1957, 15565. О. Птицын

13364. Теория разбавленных растворов полимеров. Кояма (Theory of dilute polymer solutions. Koyama Ryuzo), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 1, 234—239 (англ.)

Рассмотрено взаимодействие полимерных молекул в р-ре. В отличие от других теорий рассматривается взаимодействие не двух макромолекул, а большого числа их. Интегрирование полной функции распределения для Z макромолекул в р-ре по внутренним координатам макромолекул позволяет найти выражение для функции распределения центров тяжести макромолекул $n_z(Z) = \exp[-\Sigma_{\lambda \neq \mu} W(R_{\lambda\mu})/kT]$. Здесь $R_{\lambda\mu}$ — векторное расстояние между центрами тяжести λ-й и μ-й молекул, а $W(R_{\lambda\mu})$ имеет смысл эффективного межмолекулярного потенциала (усредненного по всем внутренним конфигурациям взаимодействующих молекул). Пользуясь функцией распределения для плотности сегментов в гауссовом клубке, автор получает, что $W(R)$ хорошо аппроксимируется гауссовой функцией: $W(R) = kTX \cdot \exp(-R^2/\alpha^2)$, где X пропорционально квадратному корню из мол. веса M и эффективному исключенному объему $\chi(T)$ (зависящему от т-ры T), а α^2 близко к среднему квадрату радиуса инерции цепи. Пользуясь методами, развитыми в теории Борна и Грина и основанными на суперпозиционном приближении для соотношения между функциями распределения трех и двух молекул, автор получает выражение для радиальной функции распределения $g(R)$ расстояния между молекулами, которая зависит от т-ры и мол. веса. Если $X = 0$ (т. е. $\chi(T) = 0$), что соответствует Θ-точке Флори, то $W(R) = 0$ и $g(R) = 1$. Если $X > 0$, т. е. $T > \Theta$, то $W(R) > 0$ и $g(0) < 1$, т. е. молекулы отталкиваются друг от друга. Если $X < 0$, т. е. $T < \Theta$, то $W(R) < 0$ и $g(0) > 1$, т. е. молекулы притягиваются друг к другу. Получены также ур-ния, выражающие 2-й и 3-й вириальные коэф. A_2 и A_3 через X, M и α. О. Птицын

13365. Свойства растворов сополимера хлористого винилидена и винилацетата в циклогексаноне. Маэда, Каваи, Ямагути (鹽化ビニル-酢酸ビニル共重合物のシクロヘキサノン溶液の性質. 前田弘邦, 河合徹, 山口力), 工業化學雜誌, Kōgē kagaku дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 7, 502—504 (японск.)

13366. Теплота растворения синтетических полимеров. III. Теплота растворения частично ацетилированного поливинилового спирта. Оя (合成高分子化合物の溶解熱. 第3報. ポリビニルアルコールの部分酢酸化物の溶解熱. 相宅省吾), 高分子化學, Кобунси кагаку Chem. High Polym., 1955, 12, № 119, 122—124 (японск.)

13367. Оценка силы растворителя методом добавления к раствору осадителя. Мур, Браун (The estimation of solvent power by the dilution ratio method. Moore W. R., Brown A. M.), J. Appl. Chem., 1957, 7, № 6, 332—342 (англ.)

Изучалась корреляция между параметром μ, характеризующим степень взаимодействия полимера с р-рителем, и объемом осадителя v_2, необходимым для осаждения полимера из 5 *мл* разб. р-ра определенной конц-ии. Осаждение велось гексаном, толуолом и этанолом. В качестве полимеров использовались нитроцеллюлоза (I), ацетилцеллюлоза и этилцеллюлоза, растворенные в р-рителях ряда кетонов (от ацетона до метил-*н*-гексилкетона) и ацетатов (от метилацетата до *н*-амилацетата), а также в других р-рителях. При осаждении I гексаном уменьшению μ (т. е. понижению силы р-рителя) соответствует возрастанию v_2, вследствие чего v_2 в данном случае может служить характеристикой силы р-рителя. В ряду кетонов наилучшим р-рителем для I является метил-*н*-амилкетон, а в ряду ацетатов — *н*-бутилацетат. При осаждении I толуолом зависимость v_2 от р-рителя не соответствует таковой для μ, вследствие чего толуол не может быть использован в этом случае для оценки силы р-рителя. Аналогичным образом установлено, что v_2 гексана и толуола может служить мерой силы р-рителя для ацетилцеллюлозы; v_2 этанола не может служить мерой растворимости для указанных полимеров и этилцеллюлозы; ни один из примененных в данной работе осадителей не пригоден для оценки растворимости последней. М. Мосевицкий

13368. Двойное лучепреломление в потоке растворов полимеров: анизотропия внутреннего поля. Чопич (Streaming birefringence of polymer solutions: anisotropy of internal fields. Milan Čopič), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 6, 1382—1390 (англ.)

Предложена теория эффекта формы в динамич. двойном лучепреломлении р-ров полимеров. Так как макромолекулы в р-ре имеют несферич. форму, их ориентация в потоке приводит к возникновению анизотропии внутреннего электрич. поля, действующего на каждый сегмент (если показатели преломления поли-

мера (n) и р-рителя (n_s) не равны друг другу). В этом случае разность поляризуемостей макромолекулы вдоль и поперек вектора r_N, соединяющего концы цепи, дается выражением: $\gamma_1 - \gamma_2 = \theta_f r_N / R + \theta_i (r_N/R)^2 + \cdots$, где $R^2 = r_N^2$, θ_i — собственная анизотропия цепи, а θ_f — анизотропия формы, пропорциональная $(M^2 / R^3) \times \times (n - n_s)^2$ (M — мол. вес полимера). Анизотропия формы обусловливает параболич. зависимость двупреломления в потоке от ns_i; она зависит также от M и природы р-рителя в отличие от θ_i. Рассмотрено двойное лучепреломление р-ров гибких и жестких макромолекул и даны ур-ния для двойного лучепреломления при малых градиентах. Для сравнения теории с опытом измерены Δn р-ров полистирола (M от 470 до $3{,}2 \cdot 10^6$), для которого $\theta_i < 0$, в 5 р-рителях с n_s 1,39—1,53.

О. Птицын

13369. О некоторых полиэлектролитах анионного, катионного и амфолитного характера. Тиле, Лангмак (Über einige Polyelektrolyte als Anionen, Kationen und Amphiionen. Thiele Heinrich, Langmaack Lothar), Z. phys. Chem. (DDR), 1957, **207**, № 1-2, 118—137 (нем.)

Описаны выделение, очистка, потенциометрич. титрование и некоторые другие исследования таких природных и синтетич. полиэлектролитов, как альгинаты, пектинаты, арабинаты, гиалуроновая к-та, хондроитинсерная к-та, каррагиновая к-та, хитин, карбоксиметилцеллюлоза, полиакриловая к-та, полиэтиленимин, желатина и яичный альбумин (последний — в нативном и денатурированном состояниях). Кроме того, описано получение искусств. полиамфолитов, синтезированных на основе перечисленных поликатионов или полианионов, напр., полиамид арабиновой к-ты и N-этиламмония, основной амид гликолевого эфира арабиновой к-ты и т. д. Получен ряд новых констант диссоциации для этих в-в. По данным электрометрич. титрования определены миним. эквивалентные веса, значения которых сопоставлялись с данными хим. анализа. Производились также измерения оптич. активности.

С. Френкель

13370. К вопросу о значении уравнения Штаудингера. Линке (Beitrag zur Deutung der Staudinger-Gleichung. Linke R.), Kolloid — Z., 1957, **152**, № 2, 133—136 (нем.)

Путем изучения температурной зависимости вязкости η ацетоновых р-ров различных образцов нитроцеллюлозы установлено, что определенная из зависимости $\lg \eta$ от $1/T$ энергия активации (энергия взаимного обмена местами) является функцией степени полимеризации P, $U_1 = AP + U_0$. Представляя ур-ние Штаудингера в виде

$$(\eta_1 - \eta_0) / \eta_0 = d\eta / \eta = d \ln \eta = KcP;$$
$$\lg \eta_1 - \lg \eta_0 = K_m cP / 2{,}303$$

и учитывая, что согласно ур-нию Андраде — Шеппарда $\lg \eta_1 = U_1 / 4{,}57T + B_1$ и $\lg \eta_0 = U_0 / 4{,}57T + B_0$, автор находит $U_1 - U_0 = (\lg \eta_1 - \lg \eta_0 - B_1 + B_0) 4{,}57T = AP$ или, с $A / 4{,}75 = K$ и $B_1 - B_0 = C^1$, $\lg \eta_1 - \lg \eta_0 = KP + C'$. В разб. р-рах $C^1 = 0$. Тогда $\lg \eta_1 - \lg \eta_0 = KP$. Сопоставление с ур-нием Штаудингера показывает, что $K = K_m c / 2{,}303$. Вычисленное значение $K_m = 7{,}1 \cdot 10^{-4}$ при $c = 20$ *г/л* р-ра и $A = 8{,}41$ (эксперим. величина) и $T = 298°$ совпадает с K_m ур-ния Штаудингера ($11 \cdot 10^{-4}$). Таким образом, константа K_m приобретает физ. смысл.

Ю. Липатов

13371. Определение молекулярно-весового распределения поливинилпирролидона посредством фракционного осаждения и экспериментальная проверка теоретического обоснования метода осаждения. Шольтан (Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung von Polyvinylpyrrolidon durch fraktionierte Fällung und experimentelle Prüfung der theoretischen Grundlagen der Fällungsmethode. Scholtan W.), Makromolek. Chem., 1957, **24**, № 2, 83—103 (нем.; рез. англ.)

Молекулярно-весовое распределение (МВР) образца поливинилпирролидона (I) со средневесовым мол. весом $\bar{M}_w \approx 28\,000$ исследовалось методом фракционного осаждения с использованием различных р-рителей и осадителей. Во всех случаях было получено от 10 до 12 фракций; качество фракционирования оценивалось по параметру неоднородности $U = (\bar{M}_w / \bar{M}_n) - 1$, где ($\bar{M}_n$ — среднечисленный мол. вес). Состав системы р-ритель — осадитель играет второстепенную роль, и U определяется отношением объемов золь-и гель-фракций φ, которое тем больше, чем меньше исходная конц-ия I. С увеличением φ возрастает и U. Кривые МВР, полученные методом турбидиметрич. титрования, сравнивались с рассчитанными по данным фракционирования (по Шульцу), в предположении, что параметр разделения $\upsilon = \exp(P^n) \varepsilon / \varphi$ (1), где P — степень полимеризации, $0{,}5 \leqslant n \leqslant 1$ и ε — энергетич. фактор. Анализ фракций показывает, что селективность фракционирования зависит от φ и n, являясь максим. при $n \approx 1$; n зависит от состава системы. МВР всех фракций представляет собой асимметричные гауссовы кривые, симметрия которых возрастает с увеличением φ. При правильной подстановке n и $\varepsilon = \lg \varphi / P^n$ в ф-лу (1) эксперим. и вычисленные МВР фракций почти совпадают. U является линейной функцией $c_r / n \lg \varphi$, где C_r — относительная конц-ия I.

С. Френкель

13372. Определение молекулярно-весового распределения поливинилпирролидона посредством турбидиметрического титрования и сравнение различных методов расчета. Шольтан (Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung von Polyvinylpyrrolidon durch Trübungstitration und Vergleich der verschiedenen Auswertungsmethoden. Scholtan W.), Makromolek. Chem., 1957, **24**, № 2, 104—132 (нем.; рез. англ.)

Исследовано молекулярно-весовое распределение (МВР) ряда образцов поливинилпирролидона (I) посредством турбидиметрич. титрования водн. р-ров I р-рами Na_2SO_4 возрастающей конц-ии. Исследованным системам удовлетворяет ур-ние Шульца, связывающее конц-ию осадителя γ, при которой происходит осаждение гомог. фракции мол. веса M, с конц-ией полимера c в момент появления мутности $\gamma = a \lg c + \gamma_0$. Показано, что для I a и γ_0 зависят от M, причем $a = -0{,}235 \gamma_0 + 1{,}69$, а осаждаемость γ_0 при постоянной конц-ии полимера $c = 1$ *мг/дл* равна $\gamma_0 = 8{,}05 + (2{,}0 \cdot 10^4/M^{0{,}8})$. На основе этих соотношений предложен простой приближенный метод пересчета кривых титрования на интегральные кривые МВР, базирующийся на применении линейных номограмм. Интегральные кривые МВР, полученные этим методом, в вероятностной координатной сетке следуют ур-нию Кремера — Лансинга.

С. Френкель

13373. Равновесная седиментация макромолекул в градиенте плотности. Меселсон, Стал, Виноград (Equilibrium sedimentation of macromolecules in density gradients. Meselson Matthew, Stahl Franklin W., Vinograd Jerome), Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A., 1957, **43**, № 7, 581—588 (англ.)

Предложен новый метод определения мол. веса M и плотности ϱ высокополимерных в-в, основанный на ультрацентрифугировании в конц. р-ре низкомолекулярного компонента (р-рителя), в котором, под дей-

ствием центробежного поля, установлен постоянный градиент плотности. Если условия подобраны так, что плотность р-рителя ϱ^0 у мениска меньше, а у дна кюветы — больше ϱ, то после установления седиментационного равновесия макромолекулы полимера выше уровня ($\varrho^0 = \varrho$) будут седиментировать, а ниже этого уровня — флотировать и в конце концов сосредоточатся в узкой полосе около равновесного сечения кюветы. За счет диффузии эта полоса должна размазаться, и распределение конц-ии монодисперсного полимера в ней будет описываться гауссовой кривой, по которой найдется ϱ и M. При наличии дискретных компонентов различной плотности седиментационные диаграммы будут носить характер полимодальных распределений. В случае полидисперсного в-ва, гомогенного по ϱ, распределение конц-ии около равновесного сечения представится симметричной унимодальной, но не гауссовой кривой, статистич. анализ которой позволяет вычислить средневесовой и среднечисленный мол. вес полимера. Применение нового метода продемонстрировано на примерах опытов с дезоксирибонуклеиновой к-той и рядом вирусов. С. Френкель

13374. **Определение молекулярных весов сополимеров стирола и аценафтилена. Иберрейтер, Крулль** (Osmotische Molekulargewichtsbestimmungen von Mischpolymerisaten aus Styrol und Acenaphthylen. Ueberreiter Kurt, Krull Wolfgang), Makromolek. Chem., 1957, **24**, № 1, 50—63 (нем.; рез. англ.)

Определен осмотич. мол. вес сополимеров стирола и аценафтилена, полученных термич. полимеризацией при 90°, и зависимость параметра B_s, являющегося слагаемым 2-го вириального коэф. B, от состава сополимера. В отличие от BB_s не зависит от мол. веса. Установлено, что при возрастании содержания стирольных звеньев в полиаценафтилене до 0,1 B_s резко возрастает, что свидетельствует о соответствующем увеличении взаимодействия полимера с р-рителем. На этом основании делается вывод, что в полимере звенья стирола не сконцентрированы вместе в виде блоков, а в основном отделены одно от другого звеньями аценафтилена. С возрастанием доли стирола от 0,1 до 0,7 увеличение B_s замедляется, что объясняется возникновением блоков, состоящих из звеньев стирола, вследствие чего доля блоков аценафтилена почти не уменьшается. При дальнейшем возрастании содержания стирола B_s вновь резко возрастает до своего максим. значения, соответствующего чистому полистиролу. М. Мосевицкий

13375. **Зависимость между характеристической вязкостью и молекулярным весом каучука Буна-S. Чиен Жень-Уан, Чинг Вен, Ченг Юнг-Ши** Коллоидн. ж., 1957, **19**, № 4, 515—521 (рез. англ.)

Исследованы характеристич. вязкость $[\eta]$ и осмотич. давление π 9 фракций каучука Буна-S в толуоле и показано, что зависимость $\pi/C - C$ не является линейной в силу наличия разветвленных структур, а линейной является зависимость $(\pi/C)^{1/2} - C$. Найдено, что $[\eta] = 1{,}65 \cdot 10^{-4} M^{0,78}$ и отношение $A_2 M_n/\eta$ имеет постоянные значения независимо от M. Определена кинетика и максим. степень набухания целлофановой мембраны в 5—30%-ных р-рах NaOH и показано уменьшение проницаемости мембраны при многократном употреблении. Н. Платэ

13376. **Номенклатура вязкости. Харнесс** (Viscometry nomenclature. Harness A. A.) J. Polymer Sci., 1957, **24**, № 107, 484—485 (англ.)

Автор считает нецелесообразным изменение терминологии, применяемой при изучении вязкости р-ров полимеров (РЖХим, 1957, 69041, 37855). Ю. Липатов

13377. **Неньютоновская вязкость разбавленных растворов полимеров. III. Метод измерения вязкости при нулевой скорости сдвига. Куроива** (Non-Newtonian viscosity of dilute high polymer solutions. III. On the method of measuring zero shear viscosity. Kuroiwa Toshiaki), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, **30**, № 4, 354—357 (англ.)

Обсуждены различные методы экстраполяции данных по вязкости р-ров полимеров к значению нулевой скорости сдвига. Показано, что предложенное Качальским ур-ние (РЖХим, 1953, 8335) справедливо только в случае проведения измерений при малых скоростях сдвига. Измерены вязкости фракций полистирола методом, аналогичным описанному Вада (РЖХим, 1955, 37027; 1956, 994), с применением наклонного вискозиметра; полученные значения вязкости при нулевом сдвиге согласуются с полученными автором ранее (см. часть II, РЖХим, 1957, 44753) данными при помощи горизонтального вискозиметра. Ю. Липатов

13378. **Вязкость разбавленных растворов поливинилового спирта. Мацумото, Имаи** (Viscosity of dilute solutions of polyvinyl alcohol. Matsumoto Masakazu, Imai Kiyokazu), J. Polymer Sci., 1957, **24**, № 105, 125—134 (англ.; рез. нем., франц.)

Определена концентрационная зависимость вязкости образцов поливинилового спирта, полученных при различных степенях превращения, в воде, а также в смеси воды (15%) и фенола (85%). Установлено, что постоянная Хаггинса (k_H') почти не зависит от степени превращения, что свидетельствует, по-видимому, об отсутствии разветвленностей мол. цепей. В водн. р-ре ур-ние Хаггинса ($a_2 = k_H' [\eta]^2$) не соблюдается, и $O_2 = 2{,}01 \cdot 10^{-1} [\eta]^{2,28}$. Установлено соотношение между характеристич. вязкостями образцов в воде $[(\eta]_в)$ и в смеси $([\eta]_{см}) : [\eta]_{см} = 4{,}20 [\eta]_в^{1,25}$. Отсюда следует, что параметр α в ур-нии $[\eta] = KM^\alpha$ больше для р-ров в смеси, чем для р-ров в воде. М. Мосевицкий

13379. **Вискозиметрический метод определения молекулярного веса высокомолекулярных соединений. Цзянь Жэнь-юань, Чжан Дэ-хэ, Ши Лян-хэ** (粘度法測定高聚物的九子量. 錢人元，張德龢，施良和)，化學通報, Хуасюэ тунбао, 1955, № 7, 396—409 (кит.)

13380. **Исследование полиакрилонитрила. IV. Влияние разветвленной структуры на снижение вязкости разбавленных растворов полиакрилонитрила. Кобаяси** (ポリアクリロニトリルに關する研究. 第4報. ポリアクリロニトリルの分枝構造と稀薄溶粘度について. 小林秀彥)，高分子化學, Кобунси кагаку, Chem. High Polym., 1955, **12**, № 122, 266—270 (японск.)

Часть III см. РЖХим, 1957, 63706.

13381. **Вязкость γ-глобулинов. Джергенсонс, Адамс** (Viscosity of γ-globulins. Jirgensons B., Adams E. C.), Makromolek. Chem., 1957, **24**, № 2, 159—171 (англ.; рез. нем.)

Измерены характеристич. вязкости ряда γ-глобулинов различного происхождения. Во всех случаях для нативных белков при ионной силе 0,1 и pH 5,8—7,7 $\eta_{sp}/c = [\eta] + kc$ (обозначения обычные; c в *г/дл*) с положительными k 0,0015—0,017 и $[\eta]$ 0,048—0,083 *дл/г*. $[\eta]$ различных псевдоглобулинов практически совпадает с $[\eta]$ полной γ-глобулиновой фракции. Различия $[\eta]$ для отдельных препаратов частично обусловлены агрегацией в процессе изоляции, однако не исключена возможность и более тонких различий формы и гидратации индивидуальных макромолекул. При денатурации гуанидинтиоцианатом (2—3 *M*) или аэрозолем ОТ (диоктилсульфосукцинат Na) $[\eta]$ возрастает до 0,10—0,23 и резко увеличивается k. Кроме того, при денату-

рации аэрозолем существует предельная конц-ия белка (от 1,0 до 2,0 в зависимости от конц-ии детергента), выше которой η_{sp}/c перестает зависеть от конц-ии.

С. Френкель

13382. **Дальнейшее сообщение о гидратации смесей полигликолевых эфиров аномальной вязкости. Рёш** (Weitere Mitteilung zur Hydratbildung von Polyglykoläther-Mischungen anomaler Zähigkeit. Rösch M.), Kolloid-Z., 1957, **152**, № 2, 149—151 (нем.)

Водн. р-ры полигликолевых эфиров тетрадецилового (**I**) и додецилового спиртов (**II**), содержащих в среднем 7 групп окиси этилена на молекулу, показывают два максимума, для которых число молекул H_2O, приходящихся на атом кислорода, составляет 1,5 и 4,5 для **I** и 1,7 и 4,4 для **II**. Исследованием в электронном микроскопе 45 и 70%-ных водн. смесей **II** установлено наличие структуры — тончайших палочек, длиной ~ 300 A для первой смеси и в основном кристаллич. образований — для второй. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 15576.

О. Ив

13383. **Ядерный магнитный резонанс и кристалличность в полиэтилене. Фускилло, Райан, Сауэр** (Nuclear magnetic resonance and crystallinity in polyethylene. Fuschillo N., Rhian Elliot, Sauer J. A.), J. Polymer Sci., 1957, **25**, № 110, 381—384 (англ.)

Сравнение степеней кристалличности (СК) образца полиэтилена, определенных в широком интервале т-р рентгенографически и методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР), показало, что ЯМР не позволяет определить истинную СК, давая при низких т-рах нелепые значения СК ~ 100%, а при высоких т-рах заниженную СК. Это связано с тем, что ЯМР непосредственно определяет только относительное кол-во ядер, не способных переориентироваться выше крит. частоты, а причины этой неподвижности могут быть любыми. Поскольку при низких т-рах «замораживаются» ядра также и в аморфных участках, определяемый при измерениях ЯМР параметр, хотя и зависит от СК, не является прямой мерой этой величины и сильно изменяется с т-рой, когда ядра аморфной части полимера обретают подвижность.

С. Френкель

13384. **Ядерный магнитный резонанс в облученном тефлоне. Кусумото** (Nuclear magnetic resonance in irradiated teflon. Kusumoto Hazime), J. Phys. Soc. Japan, 1957, **12**, № 7, 826 (англ.)

Исследовался ядерный (F^{19}) магнитный резонанс при комнатной т-ре в политетрафторэтиленовых (**I**) пленках, облученных дейтронами. В результате облучения первоначально острый центральный пик линий резонанса размазывается тем сильнее, чем больше время облучения. Предполагается, что за счет разрыва связей С — С при облучении образуются более короткие цепочки **I**, однако их сегментальное движение оказывается затрудненным в результате образования двойных и поперечных связей и кольцевых структур.

С. Френкель

13385. **Ориентация в пленке полиэтилентерефталата. Лян, Кримм** (Orientation in polyethylene terephthalate film. Liang C. Y., Krimm S.), J. Chem. Phys., 1957, **27**, № 1, 327—328 (англ.)

Исследована ориентация бензольного кольца в растянутой пленке полиэтилентерефлата в поляризованном ИК-свете. Интенсивность полос 875 и 730 *см*$^{-1}$ (деформационные колебания СН перпендикулярно плоскости кольца) возрастает с увеличением угла наклона образца (Θ) от 0 до 60°. На основании спектров пропускания, полученных при направлении растяжения, параллельном и перпендикулярном электрич. вектору, сделан вывод, что плоскости бензольных колец ориентированы преимущественно параллельно направлению растяжения. При 2-кратном растяжении пленки во взаимно перпендикулярном направлении Θ = 0—70° интенсивность вышеуказанных полос возрастает, полоса 1020 *см*$^{-1}$ (деф. кол. СН в плоскости кольца) уменьшается. Таким образом, плоскости бензольных колец преимущественно ориентированы параллельно поверхности пленки.

О. Ив

13386. **Определение температуры стеклования полимеров методом поляризованных инфракрасных спектров. Никитин В. Н., Волчек Б. З.,** Ж. техн. физики, 1957, **27**, № 7, 1616—1617

Исследован дихроизм полосы поглощения 1370 *см*$^{-1}$ для ориентированного поливинилацетата и полосы 1320 *см*$^{-1}$ для ориентированного поливинилового спирта в зависимости от т-ры. Показано, что при т-ре стеклования наблюдается заметное уменьшение величины дихроизма.

Ю. Липатов

13387. **Влагопроницаемость высокомолекулярных соединений. Сообщение 1. Некоторые особенности влагопроницаемости гидрофильных высокомолекулярных соединений. Сообщение 2. Влияние химической структуры гидрофильных высокомолекулярных соединений на их влагопроницаемость. Павлов С. А., Лорант И.,** Научн. тр. Моск. технол. ин-т легкой пром-сти, 1957, сб. 9, 49—60; 60—66

1. Исследование зависимости влагопроницаемости от парц. давлений паров воды по обе стороны полимерной пленки, проведенное для ряда полимеров, показало, что коэф. водопроницаемости не является постоянной величиной для поливинилацетата, спирторастворимого полиамида и сополимера поливинилацетата и поливинилового спирта и постоянен для полиэтилена. Найденный эффект объясняется пластифицирующим действием воды в случае полярных полимеров, в результате чего после насыщения полярных групп, как полагают авторы, облегчается проникновение воды в массу полимера. Влагопроницаемость исследована также в неизотермич. условиях, причем найдено, что перепад т-р облегчает проникновение воды. Увеличение мол. веса полимеров с гидрофильными концевыми группами приводит к уменьшению влагопроницаемости.

2. Исследовано влияние хим. природы гидрофильного полимера на влагопроницаемость на примере поливинилацетата и продукта его омыления, который можно рассматривать как сополимер винилацетата и винилового спирта. Установлено, что влагопроницаемость проходит через максимум при содержании винилацетата в сополимере, равном 50 мол.%. Наличие максимума объяснено тем, что ограничение числа гидроксильных групп препятствует их взаимодействию друг с другом, в результате чего эти группы остаются свободными и могут взаимодействовать с водой.

Ю. Липатов

13388. **Механические и электрические свойства полимеров. Элементарное молекулярное рассмотрение. Гофман** (The mechanical and electrical properties of polymers: An elementary molecular approach. Hoffman John D.), IRE Trans. Component Parts, 1957, **4**, № 2, 42—69, 70 (англ.)

Популярная статья для специалистов по использованию полимерных материалов в производстве электронных приборов.

Ю. Липатов

13389. **Пластометрическое исследование отверждения фенольных смол. Цурута, Инидзима** (プラストメトリーによるフェノール樹脂硬化反應の研究. 鶴田四郎, 飯島貞善), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, **58**, № 7, 530—534 (японск.)

13390. **Полимеры этилена. Чжан Цин-юй** (乙烯聚合物的概况. 張懸余), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1956, № 8, 16—22 (кит.)

Обзор 77 назв.

13391. **Деградация высокополимеров и теория распределения чисел. Аулук, Котхари, Лутхра**

(The degradation of high polymers and the partition theory of numbers. Auluck F. C., Kothari D. S., Luthra S. M.), Current Sci., 1957, 26, № 6, 173—175 (англ.)

Предложено общее решение задачи об изменении молекулярно-весового распределения (МВР) линейных полимеров при абсолютно беспорядочной деструкции цепей, пригодное для любой степени деградации, в частности для случая ограниченного числа актов разрыва.

С. Френкель

13392. О некоторых особенностях радиационной полимеризации акрилонитрила. II. Эффект последействия. Бансассон, Берна (Sur certains caractères de la polymerisation radiochimique de l'acrylonitrile. II. Le post-effet. Bensasson R., Bernas A.), J. Chim. phys. et phys.-chim. biol., 1957, 54, № 6, 479—482 (франц.)

Исследована кинетика полимеризации, протекающей после прекращения облучения акрилонитрила γ-излучением (комнатная т-ра), и показано, что а) скорость последующей полимеризации уменьшается во времени; б) глубина превращения, достигаемая за данное время, тем выше, чем больше полимера образовалось к моменту прекращения облучения; в) начальная скорость последующей полимеризации равна скорости во время облучения. Обсуждены возможные причины эффекта последействия. Часть II см. РЖХим, 1957, 4631.

А. Праведников

13393. Термическое разложение полиакрилонитрила. I. Нагао, Утида, Ямагути (ポリクリルニトリルの熱分解,長尾英夫,内田露也,山口晃雄),工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 6, 698—700 (японск.)

Изучено термич. разложение порошка, волокна и пленок из полиакрилонитрила (I) в токе N_2 и в токе воздуха. Выше 180° I разлагается с выделением HCN (II), скорость разложения возрастает с повышением т-ры. В токе воздуха выделение II больше, чем в токе N_2. Между порошком, волокнами и пленками I нет различий в выделении II. С увеличением кол-ва I увеличивается выделение II.

Л. Яновская

13394. Исследование в области низкомолекулярной полимеризации. Сообщение 2. Взаимодействие некоторых простых виниловых эфиров с четыреххлористым углеродом под влиянием различных инициаторов. Богданова А. В., Шостаковский М. Ф., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 2, 224—229

Изучено взаимодействие простых виниловых эфиров (ВЭ): винилбутилового (I), винилциклогексилового (II) и винилфенилового (III) с CCl_4 под влиянием различных факторов: нагрева, УФ-света, 2,2'-динитрила азоизомасляной к-ты (IV) и Pt/C. Показано, что перечисленные факторы инициируют образование из ВЭ и CCl_4 как продуктов мономолекулярного присоединения (1,1,1,3-тетрахлорпропиловых эфиров (ТХПЭ)), так и полимерных продуктов с хорошим выходом. III, в отличие от других ВЭ, не взаимодействует с CCl_4, при нагревании в присутствии Pt. Авторы предлагают механизм протекающих р-ций, аналогичный взаимодействию олефинов с полигалоидметанами (J. Amer. Chem. Soc., 1948, 70, 2529). Изучен термич. распад (160—170°, в N_2) 1,1,1,3-тетрахлорпропиловых эфиров (V) и показано, что вначале отщепляется атом хлора, стоящий в γ-положении, а получающийся при этом 1,1,3-трихлораллиловый эфир распадается с выделением галоидалкила, аналогично α-хлорэтилалкиловым эфирам. Полимер содержит ~40 молекул ВЭ на молекулу CCl_4.

Е. Кронгауз

13395. Полимеризация хлоргексадиенола. Акопян А. Е., Хачатрян Е. Х., Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 4, 612—618

Исследована полимеризация 3-хлоргексадиен-2,4-ола-1 (I). Полимеризация I до глубины превращения 60—70% (напр., 6-дневное стояние при ~20°) приводит к образованию растворимого в спирте полимера (II). Более глубокое превращение (8-дневное стояние при ~20°) сопровождается образованием гелеобразного, нерастворимого полимера (III). Образование II протекает по схеме: 2 $n[HOCH_2CH=CClCH=CHCH_3] \to [-(HOCH_2)CHCCl=CHCH(CH_3)CH(CH_2OH)CCl=CHCH(CH_3)-]_n$. III, очевидно, получается по р-ции: $-(HOCH_2)CHCCl=CHCH(CH_3)- + -CH(CH_3)CH=CClCH(CH_2OH)- \to (HOCH_2)CHCCl=CHCH(CH_3)CHCCl[CH(CH_2OH)]CH(CH_3)$. Строение полимера I доказано исследованием продуктов его озонолиза. Полимеризация I ускоряется в присутствии инициаторов и O_2 воздуха. Скорость полимеризации возрастает пропорционально корню квадратному из исходной конц-ии перекиси бензоила (IV). Мол. вес полимера уменьшается с увеличением конц-ии IV. Скорость полимеризации I увеличивается с ростом т-ры. Температурный коэф. полимеризации I в присутствии инициатора меньше, чем в его отсутствие. Полимеризация I при 90—100° сопровождается образованием окрашенных полимеров. Высокотемпературные полимеры, в отличие от низкотемпературных, частично растворимы в обычных органич. р-рителях. Растворимость высокотемпературных полимеров в C_6H_6 резко падает при получении их в атмосфере N_2 или I_2. Спирт. р-ры полимера I на поверхности дерева, стекла и металла образуют пластичную прочную пленку с удовлетворительными хим. и механич. свойствами. I синтезируют гидролизом 1,3-дихлоргексадиена-2,4. Строение I доказывают окислением его K_2MnO_4 в слабощел. среде (выделены CH_3COOH и HOOCCOOH) и гидрированием на Ni-катализаторе (выделен *н*-гексиловый спирт.

С. Виноградова

13396. Кинетика комбинированного каталитического и гидролитического влияния следов воды в процессе поликонденсации капролактама. Минцер, Гергел (Cinetica efectului combinat catalitic şi hidrolitic al urmelor de apă în procesul de policondensare a caprolactamei. Minţer I., Gherghel Florica), Rev. chim., 1957, 8, № 7, 480—487 (рум.; рез. русск., франц., нем., англ.)

Исследована кинетика поликонденсации капролактама в присутствии следов H_2O (0,5—2%) и сокатализаторов (уксусная к-та, ε-аминокапроновая к-та, адипат гексаметилендиаммония) под давлением с полным удалением H_2O во время процесса и в закрытом сосуде, при наличии H_2O в реакционной среде. Описан также гидролиз поликапролактама в закрытом сосуде при наличии следов H_2O.

Резюме авторов

13397. Винилэпоксистеарат: получение, полимеризация и свойства полимеров и сополимеров. Силберт, Джейкобс, Пам, Уитнауэр, Порт, Суэрн (Vinyl epoxystearate: preparation, polymerization and properties of polymers and copolymers. Silbert Leonard S., Jacobs Zelda B., Palm William E., Witnauer Lee P., Port William S., Swern Daniel), J. Polymer Sci., 1956, 21, № 98, 161—173 (англ.; рез. франц., нем.)

Винилэпоксистеарат (т. пл. 22,2—22,6°; $n^{30}D$ 1,4529; d_4^{30} 0,9133) получен р-цией винилолеината с пербензойной или перуксусной к-тами. Исследование кинетики эпоксидирования ненасыщ. связей винилолеината показало, что эпоксидирование двойной связи кислотного остатка идет в 220 раз быстрее, чем двойной связи виниловой группы. Поливинилэпоксистеарат (I) синтезирован обычными методами радикальной полимеризации. Характеристич. и уд. вязкости р-ров I в тетрагидрофуране оказались низкими, аналогично вязкостям других поливиниловых эфиров жирных к-т. В ре-

зультате сравнения свойств сополимеров винилхлорида с винилэпоксистеаратом и композиции поливинилхлорида с соответствующими кол-вами бутилэпоксистеарата найдено, что термостабильность сополимера меньше термостабильности композиции и что температурный коэф. модуля кручения для сополимера выше, чем для композиции. Последнее явление, по мнению авторов, связано с различным характером пластификации полимера. Л. Песин

13398. Трибутилбор — катализатор полимеризации ненасыщенных соединений. Колесников Г. С., Климентова Н. В., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 5, 652—653

На примере полимеризации стирола (I), метилметакрилата (II) и акрилонитрила (III) в блоке и в р-ре толуола исследовано применение трибутилбора (IV) (в кол-ве 2 мол.%) в качестве катализатора полимеризации ненасыщ. соединений. IV весьма эффективно катализирует полимеризацию I и II и является мало активным в случае III. Полимеризация III в р-ре толуола в присутствии IV требует применения активатора — эфирата фтористого бора. Высказано предположение, что схожим каталитич. действием будут обладать и другие алкильные производные бора. С. Виноградова

13399. Синтез сернистых веществ на основе простых виниловых эфиров и ацетилена. Сообщение 14. Ионная полимеризация винилалкилсульфидов. Шостаковский М. Ф., Прилежаева Е. Н., Караваева В. М., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, № 5, 621—625

На примере винилэтил-, винилбутил-, винил-β-бутокси-этилсульфидов исследована ионная полимеризация тиовиниловых эфиров (ТВЭ). ТВЭ мало склонны к ионным превращениям. Колич. выход полимеров ТВЭ получен только под влиянием активного ионного катализатора $BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O$ (I) (взят в кол-ве 1 вес.%) при сравнительно жестких условиях р-ции (2—3 часа при 60—70°). Полярные р-рители типа ксилола, C_4H_9Br, не активируют полимеризацию ТВЭ. Механизм ионной полимеризации ТВЭ в присутствии I представлен обычной схемой с участием промотора. Полимеры ТВЭ, полученные в условиях ионной полимеризации, имели значительно более низкие мол. веса, чем полимеры, полученные свободно-радикальной полимеризацией. Мол. вес полимеров определяли криоскопич. путем и хим. методом путем титрования тиовинильных концевых групп полимера. Сообщение 13 см. РЖХим, 1956, 28942. С. Виноградова

13400. Синтез сернистых веществ на основе простых виниловых эфиров и ацетилена. Сообщение 15. Свободно-радикальная совместная полимеризация тиовиниловых эфиров с некоторыми непредельными соединениями. Караваева В. М., Прилежаева Е. Н., Шостаковский М. Ф., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, № 5, 650—652

Исследована совместная полимеризация (т-ра р-ции 60±0,10, продолжительность 100 час.) винилэтил-(I), винилбутил-(II), винил-β бутоксиэтил-(III), винилфенилсульфидов (IV) со стиролом (V), метилметакрилатом (VI) и метилакрилатом (VII) в присутствии 0,2 вес.% динитрила азоизомасляной к-ты в качестве инициатора. Выход сополимеров (от 35 до 99%) увеличивается с повышением содержания в смеси V — VII. В отличие от простых виниловых эфиров, тиовиниловые эфиры могут давать сополимеры со значительным содержанием сернистых звеньев. Реакционная способность радикалов V — VII по отношению к сернистому мономеру убывает в ряду: VII > VI > V. Строение R в CH_2=CHSR существенно не влияет на зависимость состава сополимера от состава исходной смеси, хотя IV, по-видимому, несколько более активен, чем алкилвинилсульфиды. Сополимеры представляют собой твердые, стекловидные в-ва, растворимые в C_6H_6, твердость которых уменьшается с возрастанием содержания I — IV. Термоплавкости сополимеров уменьшаются в ряду IV > I > II > III и в ряду VI > V. С. Виноградова

13401. Полиалкилендисульфиды. Марвел, Олсон (Polyalkylene disulfides. Marvel C. S., Olson L. Elmer), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 12, 3089—3091 (англ.)

При пропускании воздуха через водно-мыльную дисперсию алкилендимеркаптанов (~20°, 4—10 дней) происходит окисление с образованием устойчивых латексов полиалкилендисульфидов (ПАДС). Выход полимера до 94% с характеристич. вязкостью 0,2—0,3. В присутствии селенистой к-ты процесс окисления ускоряется и повышается мол. вес полимера. Полимеры коагулируют CH_3OH с добавкой HCl (к-ты). При обработке ПАДС серой (150°, 3 часа) полимер приобретает каучукоподобные свойства и уменьшается растворимость в органич. р-рителях. При этом на каждую дисульфидную связь добавляется ~0,7 атома серы. Получены полимеры из 1-β-меркаптоэтил-3 (или 4-)-меркаптоциклогексана, 1-(α-метил-β-меркаптоэтил)-3-меркапто-4-метилциклогексана и дитиолов гексаметилена, гептаметилена, нонаметилена и декаметилена. Т. М.

13402. О получении фенилоксиэтилцеллюлоз и одного нитрованного производного их. Монтгюде (Sur l'obtention de phénylhydroxyethylcelluloses et d'un dérivé nitré de ces dernières. Montegudet Gilles), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 22, 2718—2720 (франц.)

Действием окиси стирола на алкалицеллюлозу удается получить фенилоксиэтилцеллюлозу (I) со степенью замещения до 1,32. Хлопковый пух обрабатывают 20%-ной NaOH в течение 3 час. и отжимают избыток щелочи. Нагревают 3 *г* алкалицеллюлозы и 3 *г* окиси стирола 4,5 часа при 87°, экстрагируют продукт р-ции диоксаном в приборе Сокслета, затем промывают теплой и холодной водой и опять экстрагируют в течение 15 час. диоксаном. Получен белый волокнистый препарат I. При нитровании I при 18° по Дорэ нитрогруппы вводятся как в глюкозные остатки, так и в ароматич. ядро. Желтое в-во содержит 12,01% N, растворимо в ацетоне и нитробензоле, дает характерные для нитроэфиров целлюлозы ИК-спектры поглощения с полосами при 5,95 и 7,85 μ, а также полосы ароматич. нитрогрупп при 6,50 и 7,40 μ, соответствующие *п*-нитропроизводным. Е. Каверзнева

13403. Полиацетиленовые соединения. Сообщение XX. Строение полииновых углеводородов из *Centaurea cyanus* и *Artemisia vulgaris*. Больман, Инхоффен, Хербст (Polyacetylenverbindungen. XX. Mitteilung. Die Konstitution der Polyin-Kohlenwasserstoffe aus *Centaurea cyanus* und *Artemisia vulgaris*. Bohlmann Ferdinand, Inhoffen Eberhard, Herbst Peter), Chem. Ber., 1957, 90, № 1, 124—129 (нем.)

Показано, что выделенный из васильков *Centaurea cyanus* гептадекатриин-2,4,6-триен-8,10,16 (I) идентичен углеводороду, выделенному из белой полыни (*Artemisia vulgaris*). I сопровождается *цис*-изомером, а также триинеиновым углеводородом. Экстракт корней *Artemisia vulgaris* (20 *л* ацетона на 10 *кг* корней, 2 суток при 20°) после упарки до 5 *л*, добавки 5 *л* воды и 10 *л* петр. эфира, повторной упарки в вакууме до 300 *мл* подвергают хроматографии на 500 *г* Al_2O_3. Элюированные полииновые углеводороды повторной хроматографией отделены от кетона и эфира; из полученного масла, содержащего ~3 *г* I, выделяют I, т. пл. 18° (из петр. эф.), УФ-спектр: $\lambda_{макс}$ = 347/335, 5/324, 5/305, 3/288/269/258,5 *мμ* (ε 35100, 12200, 40300, 25100, 12700, 101000,

49 700) (петр. эф.); аддукт I с малеиновым ангидридом имеет т. пл. 148°, $\lambda_{макс}$ = 309/290/269/213 *мμ* (ε = 230, 345, 360, 152 000) (в эф.). Озонированием I до полного исчезновения трииндиенового спектра и последующей обработкой CH_2N_2 получают производное пиразола, т. пл. 184°, идентичное препарату, полученному из гептатриинкарбоновой к-ты, УФ-спектр $\lambda_{макс}$ = 283, 7/ /269/255 *мμ* (ε 11 500; 11 950; 8 530) (в CH_3OH). Озонированием I до исчезновения максимумов в УФ-спектре получают адипиновую к-ту, т. пл. 149° (из этилацетата). Исчерпывающим гидрированием I над PtO_2 (поглощено H_2 ~9 молей) получают гептадекан, т. пл. 22°. Из маточных р-ров от кристаллизации I повторной хроматографией на Al_2O_3 выделяют углеводороды: а) с $\lambda_{макс}$ = 330/308,5/290/273/258/243,5/231,5 *мμ* (в петр. эф.), ИК-спектр: 2230; 1650, 1610, 1410, 992, 913, 696 *см*$^{-1}$ и б) с $\lambda_{макс}$ = 346,5/324/305/287/270/259,5 *мμ* (в петр. эф.), ИК-спектр тот же, что у I, но с дополнительной полосой при 940 *см*$^{-1}$; т. пл. аддукта с малеиновым ангидридом 147°. Из ацетонового экстракта корней васильков (*Centaurea cyanus*) выделен I, спектры которого идентичны спектрам I из корня полыни; у аддукта с малеиновым ангидридом т. пл. 143° (из эф.); смешанная проба с соответствующим аддуктом I из корня полыни плавится при 145—146°. Сообщение XIX см. РЖХим, 1958, 7818. Л. Песин

13404. Структура гемицеллюлозы из оболочки зерен кукурузы. I. Частичный гидролиз и идентификация 2-α-D-глюкопиранозилуроно-D-ксилопиранозы. Монтгомери, Смит, Сривастава (Structure of corn hull hemicellulose. I. Partial hydrolysis and identification of 2-O-(α-*D*-glucopyranosyluronic acid)-*D*-xylopyranose. Montgomery R., Smith F., Srivastava H. C.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 12, 2837—2839 (англ.)

Изучено строение и продукты гидролиза разб. H_2SO_4 гемицеллюлозы из оболочки зерен кукурузы. В гидролизате найдены арабиноза, ксилоза, галактоза и фракция альдобиуроновых к-т, после метилирования и ацетилирования которой выделены два кристаллич. ацетата метиловых эфиров метилальдобиуронозидов (I), т. пл. 255—257°, $[\alpha]^{22}D+103°$ (*c* 1,2; хлф.), и (II) т. пл. 178—180°, $[\alpha]^{22}D+163°$ (*c* 1,0; хлф.). Установлено строение альдобиуроновой к-ты, из которой получен ацетат II, как 2α-D-глюкопиранозилуроно-D-ксилопиранозы. После метилирования II, восстановления $LiAlH_4$ и повторного метилирования получен 2-(2,3,4,6-тетраметил-D-глюкопиранозил)-3,4-диметил-D-метилксилопиранозид (III), т. кип. 130—140°/0,01 *мм* (т-ра бани), $[\alpha]^{20}D+146°$ (*c* 1,9; CH_3OH). Строение III вытекает из получения при его гидролизе 2,3,4,6-тетраметил-D-глюкозы и 3,4-диметил-D-ксилозы. А. Ю.

13405. Структура гемицеллюлозы из оболочки зерен кукурузы. II. Идентификация α- и β форм метил 2-O-[метил-(2,3,4-три-O-ацетил-α D-глюкозопиранозил)-уроната]-3,4-ди-O-ацетил-D-ксиполиранозида. Монтгомери, Смит, Сривастава (Structure of corn hull hemicellulose. II. Identification of the α-and β-forms of methyl 2-O-[methyl (2,3,4-tri-O-acetyl-α-*D*-glucopyranosyl)-uronate-3,4-di-O-acetyl-*D*-xylopyranoside. Montgomery R., Smith F., Srivastava H. C.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 23, 6169—6171 (англ.)

Исследована структура метил 2-O-[метил-(2,3,4-три-O-ацетил-α-D-глюкопиранозил)-уроната]-3,4-ди-O-ацетил-D-ксилопиранозида (I), полученного при гидролизе гемицеллюлозы. Показано, что при восстановлении I $LiAlH_4$ и ацетилировании образуется метил-2-O-(α-D-глюкопиранозил)-β-D-ксилопиранозид (II), который при гидролизе дает глюкозу и ксилозу. Метилированием I с последующим восстановлением $LiAlH_4$ и повторным метилированием получают метил-2-O-[2,3,4,6-тетра-O-метил-α-D-глюкопиранозил)-3,4-ди-O-(метил-)-β-D-ксилопиранозид (III), который при гидролизе образует 2,3,4,6-тетра-O-метил-D-глюкозу (IV) и 3,4-ди-O-метил-D-ксилозу (V). Метилированием, восстановлением и повторным метилированием 2-O-[метил-(2,3,4-три-O-ацетил-α-D-глюкопиранозил)-уроната]-3,4-ди-O-ацетил-α-D-ксилопиранозида (VI) получен метилированный дисахарид метилглюкозида, который при гидролизе дает IV и V. На этом основании предполагается, что I и VI являются изомерами. Восстановлением VI при помощи $LiAlH_4$ получен метил 2-O-(α-D-глюкопиранозил)-α-D-ксилопиранозид (VII). Показано, что глюкозидная CH_3O-группа в I занимает положение α, а в VI — β. К 570 *мг* I (т. пл. 257°; $[\alpha]D+103°$ ($CHCl_3$) в 35 *г* C_2H_5OH постепенно прибавляют 5 *мл* 1 н. KOH и затем 10 *мл* ацетона при 50—60°. После отгонки р-рителей полученную стекловидную массу дважды метилируют смесью 10 *г* CH_3J и 5 *г* AgO в CH_3OH и третий раз реактивом Пюрди. Полученный метиловый эфир альдобиуронозида в 20 *мл* эфира прибавляют к суспензии $LiAlH_4$ в эфире, нагревают и затем ацетилируют 15 *мл* $(CH_3COO)_2O$ при 110—120°, получают сиропообразную жидкость, $[\alpha]^{22}D+75°$ (CH_3OH; *c* 3,3). Трехкратным метилированием получают III, т. кип. 160—170°/0,005 *мм*, $[\alpha]^{22}D+86°$ (CH_3OH; *c* 3,7). Р-р 185 *мг* III в 1 н. H_2SO_4 нагревают 20 час. при 100°. После выпаривания в вакууме и хроматографич. очистки выделяют IV, т. пл. 89—90°, $[\alpha]^{22}D+87°$ (CH_3OH; *c* 0,3), и V, т. пл. 65—67° $[\alpha]^{24}D-22°$ (вода; *c* 0,3). Действием α-глюкозидазы II и VII расщепляют на D-глюкозу и β- и α-метил-D-ксилозид, соответственно. С. Якушкина

13406. Изучение лигнина и родственных ему соединений. XIII. Окисление модельных веществ и его значение для установления строения лигнина. Перл (Studies on lignin and related products. XIII. Oxidations of lignin model compounds and their significance to lignin structure. Pearl Irwin A.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 21, 5672—5674 (англ.)

Окисление с помощью CuO (I) или нитробензола (II) в щел. среде модельных соединений лигнина, являющихся 5-замещ. производными ванилила с двухуглеродными разветвлениями в α- и α'-положениях, дает в-ва, которые получаются при аналогичной обработке лигносульфонатов. Из 26 *г* 5-аллилванилила (III), 80 *г* NaOH, 223 *г* $Cu(OH)_2$ в 1250 *г* воды (при 170°, 3 часа в автоклаве) получены три фракции: 5%-фракции, растворимой в $NaHSO_3$ (IV), 25%—растворимой в $NaHCO_3$ (V) и 70% — растворимой в NaOH (VI). VI растворили в ацетоне, остаток — 5-пропенилванилил (VII), т. пл. 168—169°, R_f 0,45. Из ацетонового р-ра получены и разделены на целлюлозной колонке (р-ритель *н*-бутанол-2%-ный NH_3) три фракции: **а** — с в-вами, имеющими R_f: VII, 0,45, 0,50, 0,68; **б**, 0,45, **в**, 0,19. Хроматографией на магнезоле фракция **а** разделена и получены 5-пропенил — ваниллованилон (VIII), т. пл. 140—141°, УФ-спектр: λ 260 *мμ*, *E* 17 620; $\lambda_{макс}$ 320 *мμ*, *E* 16 200; III, т. пл. 178—179°, R_f 0,50. В фракции **в** найден ванилил (XI), т. пл. 228—230°. Из V выделены аналогичным путем фракции **а**, содержащие в-ва с R_f 0,43, 0,17, 0,14, 0,12 (все R_f для р-рителя бутанол-2%-ный NH_3), первое идентифицировано как VII, с R_f 0,17—5-пропенилванилиновая к-та (X), т. пл. 152—153°, для системы бутанол — пиридин — вода (10 : 3 : 3) — 0,63; УФ-спектр: $\lambda_{макс}$ 245 *мμ*, *E* 21 630. В-ва с R_f 0,14 получено очень мало, с R_f 0,12, т. пл. 222—223° — не идентифицировано. В фракции **б** только одно соединение с R_f 0,11—5-карбоксиметилванилил

(**XI**), т. пл. 246—247°, $\lambda_{макс}$ 235 *мμ*, *E* 26 420; $\lambda_{макс}$ 323 *мμ*, *E* 18 500. В фракции **в** найдены **XI** и в-во с R_f 0,06—5-карбоксиваниллил (**XII**), т. пл. 261—262°; $\lambda_{макс}$ 230 *мμ* *E* 26 720; $\lambda_{макс}$ 292 *мμ*, *E* 14 770. $\lambda_{макс}$ 330 *мμ*, *E* 18 710. В фракции **г XII**, **и** — **IX**, в фракции **д** — винилиновая к-та (**XIII**). Из **IV** получены **XIII**, **IX**, **VII**, **XI**, **XII** и 5-карбоксиванилиновая к-та (**XIV**). Общий выход продуктов окисления **III** (в %): **VII** 60,4, **XIII** 11,7, **IX** 8,6, **VIII** 3,8, **XI** 3,2, **X** 3,0, **XII** 2,7, **III** 1,4, **XIV** 0,7. В аналогичных условиях окисляли с **I** 5,5′-диаллилваниллил, **VII**, 5,5′-дипропенилваниллил, причем получены те же продукты р-ции. Из **VII** при окислении со **II**, кроме того, получен 5-формилваниловванилон, т. пл. 178—179°. Диацетат 3,3′-диметоксидиэтилстильбестрола (**XV**) получен по методике, описанной ранее (РЖХим, 1957, 77049). Окисление 13 *г* **XV** в спирте дало **IX**, **XIII**, ацетованилон, ванилин и ваниловванилон. Из 5 *г* **XV** в 25 *мл* спирта получен 3,3′-диметоксидиэтилстильбестрол, который гидрированием над 10%-ным Pd/C превращен в 3,3′-диметоксигэксестрол (**XVI**), т. пл. 160—160,5°; УФ-спектр $\lambda_{макс}$ 230 *мμ*, *E* 16 470; $\lambda_{макс}$ 282 *мμ*, *E* 7130, получен диацетат **XVI**, т. пл. 178—179°, УФ-спектр; $\lambda_{макс}$ 280 *мμ*, *E* 5850. Из 5 *г* α,α′-диэтилдигидрованилоина, 5 *г* CH_3COCl и 50 *мл* $(CH_3CO)_2O$ получен диацетат 3,3′-диметоксидиенэстрол (**XVII**), т. пл. 147—148°, УФ-спектр $\lambda_{макс}$ 213 *мμ*, *E* 23 000; $\lambda_{макс}$ 240 *мμ*, *E* 14 680; $\lambda_{макс}$ 312 *мμ* *E* 18 860. Окисление **XVI** и **XVII** дает те же продукты, что и в случае **XV**. Сообщение XII см РЖХим, 1957, 77049.

А. Юркевич

13407. Лигнин. VII. Распределение некоторых лигносульфонатов по фракциям с различным молекулярным весом. Феличетта, Ахола, Мак-Карти (Lignin. VII. Distribution in molecular weight of certain lignin sulfonates. Felicetta Vincent F., Ahola Anneli, McCarthy Joseph L.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 9, 1899—1904 (англ.)

Проведено оптич., электрофоретич. изучение и определены мол. веса (М) различных лигносульфонатов (**I**), полученных из древесины покрытосемянных как в условиях промышленной сульфитной варки (**Ia**), так и в лабор. условиях: из древесины *Tsuga heterophylla* варкой с р-ром, содержащим 4% свободного и 1% связанного SO_2, 6 час. при 137—139° (**Iб**), 6,5 часа при 135° (**Iв**), 135 час. при 90° (**Iг**) и 20 час. при 135° (**Iд**), препараты (**Iе**) и (**Iж**) получены дробным осаждением недиализуемого **I**. Препараты **Iа — д** затем подвергнуты фракционированию, для чего они в виде Ва-солей осаждены на целлюлозе или кизельгуре и элюированы водн. спиртом с уменьшающейся конц-ией спирта, таким образом отобраны фракции: **Iа** — (1—29), **Iб** — (1—43), **Iв,г,д** — (1—8). Для каждой фракции измерены коэф. диффузии (*D*), коэф. абсорбции при 2800 A, выраженные в % к поглощению всего р-ра препаратов **Iа, б, в, г, д.** М вычислены по ур-нию: $M = aD^{-b}$ (см. РЖХим, 1957, 51521), где *a* и *в* постоянные, равные соответственно $5{,}4 \cdot 10^{-14}$, $8{,}1 \cdot 10^{-7}$ и $3{,}0 \cdot 10^{-14}$ и $1{,}75 \cdot 10^{-7}$, если $D^a \sim 18 \cdot 10^{-7}$ *см²/сек*, т. е. $M \sim 10\,000$. Все *M* в фракциях изменяются от 10 000 до 100 000. Распределение полимеров с одинаковым *M* в фракциях **Iа, Iб** и **Iв** примерно одинаково. Бóльшее содержание высокомолекулярных компонент в **Iг** — за счет меньшего влияния кислотного гидролиза на **I** при 90°, в то время как в **I е** — увеличено кол-во низкомолекулярных **I** за счет большего влияния гидролиза (при 135°, 20 час.). Вычислены средние значения *M* для **I** (**а, б, г, е**); $\overline{M}_w = \Sigma w_i M_i$ равные соответственно 19 000, 13 500, 23 000, 16 000. Для сравнения рассчитаны средние значения М для этих же препаратов из средних значений $D (D_A = \Sigma w_i D_i^{-0,5}]^{-2})$, равные соответственно 13 000, 10 000, 17 000, 14 000. Приведены кривые зависимости между М и нарастающим % УФ-абсорбции; для **Iб** — 10% от исходного значения до фракционирования необратимо адсорбируется при фракционировании на носителе. Изучено содержание «редуцирующих» в-в в фракциях **Iа — б**: в фракциях с высоким содержанием спирта содержатся сахара, в фракциях с низким содержанием спирта наличие редуцирующих свойств — за счет СО-групп **I**. Для **Iа** и **б** приведены кривые зависимости М и отношения максимума абсорбции при 2800 A к минимуму при 2600 A или при 3100 A. Приведен эффект батохромного смещения максимума для **Iа** и **б** при pH 5 и pH 12, связанный с ионизацией фенольных гидроксилов. Для фракций **Iа** — 4,7, 11, 14, 17, 21 и **Iб** — 1, 4, 7, 10, 12, 15, 19, 22, 25, по этим данным рассчитаны М структурных единиц **I**, на которые приходится один несопряженный гидроксил. Показано, что существует зависимость между УФ-абсорбцией и содержанием фенольных гидроксилов с увеличением M. Фракции **Iб** — 2,4,6,8, подвергнуты электрофорезу при pH 4,7, найдено несколько пиков, существование которых авторы связывают с индивидуальными низкомолекулярными компонентами **I**.

А. Юркевич

13408 Д. Синтез и исследование полиэфируретанов на основе некоторых полиэфиров и 4,4′-диизоцианата-3,3′-диметилдифенилметана. У Бао-чжу. Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. хим.-технол. ин-т им. Менделеева, М., 1957

13409 Д. О расщеплении метиленаминных и метиленэфирных мостиков в фенол- и гексафенолформальдегидных полимерах. Вейксель (Zum Abbau von Methylenamin- und Methylenätherbrücken in Phenol-Hexa- und Phenol-Formaldehyd-Kondensaten. Weichsel Helmut.— Philos. Diss. Graz, 1955, 88 Bl., ill.— Maschinenschr.), Oesterr. Bibliogr., 1956, № 10, 11 (нем.)

См. также разделы: *Каучук натуральный и синтетический. Резина и Синтетические полимеры. Пластмассы и рефераты:* Физ. св-ва высокополимеров 10332, 10731, 10732, 10734, 10758—10761, 10767

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

Б

В

Г

R

S

УКАЗАТЕЛЬ ДЕРЖАТЕЛЕЙ ПАТЕНТОВ

Технический редактор *С. А. Литвак*

Подписано к печати 10/III 1958 г. Тираж 4175 (в т. ч. 775 отд. отт.) Формат бумаги $84 \times 108^{1}/_{16}$ Зак. 73
Печ. л. 49,61 Бум. л. $15^{1}/_{8}$ Уч.-изд. л. 91,4

2-я тип. Издательства АН СССР. Москва, Шубинский пер., д. 10

REFERATIVNYI ZHURNAL KHIMIYA

CONTENTS

Editorial Office: Moscow D-219, Baltijsky poselok, 42-B

Цена 31 р. 50 к.